

Beeinflussung der Gefügestruktur bei der gerichteten Erstarrung von multikristallinem Silicium und deren Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften

Von der Fakultät für Chemie und Physik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

vorgelegt

von Dipl.-Ing. Iven Kupka

geboren am 9.10.1986 in Borna

Gutachter: Prof. Dr. Hans-Joachim Möller, Freiberg
Prof. Dr. Johannes Heitmann, Freiberg

Tag der Verleihung: 07.07.2017

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Zusammenfassung	1
Abstract	5
1 Einleitung	9
1.1 Gerichtete Erstarrung von mc-Si Kristallen.....	10
1.2 Stand der Technik zu Kristallisationsprozessen	12
1.3 Zielsetzung und Gliederung der Arbeit	17
2 Grundlagen	19
2.1 Klassische Keimbildungstheorie	19
2.1.1 Thermodynamische Betrachtung	19
2.1.2 Homogene Keimbildung.....	21
2.1.3 Heterogene Keimbildung	27
2.1.4 Grenzen der klassischen Keimbildungstheorie	39
2.2 Initiales Kornwachstum.....	42
2.2.1 Grundlagen der Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow-Gleichung	43
2.2.2 Wachstumsmechanismus von Dendriten	45
2.3 Haupteinflussfaktoren zur Variation der initialen Gefügestruktur	46
3 Experimentelle Methodik 1	49
3.1 Kristallisation	49
3.1.1 Aufbau der Kristallisationsanlage.....	49

3.1.2	Variation der Lorentzkraftdichte zur Beeinflussung der Schmelzkonvektion	51
3.1.3	Beschreibung des Referenzprozesses für HPM-Si Material	56
3.1.4	Allgemeine Charakterisierung des HPM-Si Referenzkristalls	59
3.2	Kristallpräparation und spezifische Charakterisierungsmethoden	63
3.2.1	Präparation	63
3.2.2	Korngröße	65
3.2.3	Kornorientierung und Korngrenzbeziehung	66
3.2.4	Ätzgrubendichte	68
3.2.5	Dendriten	69
4	Einfluss des konvektiven Wärmetransports und der Kühlrate auf das initiale Korngefüge	73
4.1	Experimentelle Bestimmung der Temperaturgradienten	74
4.2	Variation der Kühlrate	77
4.3	Bestimmung des initialen Korngefüges	82
4.4	Diskussion	90
5	Experimentelle Methodik 2	95
5.1	Herstellung einer Fremdkeimvorlage	95
5.1.1	Ausgangspartikel	96
5.1.2	Vorlagenvariation	101
5.2	Charakterisierung der Fremdkeimvorlage	105
5.2.1	Probenherstellung	105

5.2.2	Morphologie	105
5.2.3	Benetzungsverhalten	107
6	Einfluss von Fremdkeimvorlagen auf das initiale Korngefüge	111
6.1	Morphologie.....	111
6.2	Benetzungsverhalten.....	125
6.3	Bestimmung des initialen Korngefüges	132
6.4	Diskussion	147
6.4.1	Initiale Korngröße.....	147
6.4.2	Orientierungsverteilung.....	153
6.4.3	Random-Korngrenzen.....	155
6.4.4	Erklärungsansatz für die unterschiedliche Wachstumsmorphologie	156
7	Auswirkungen der initialen Gefügestruktur auf die Material- und Zelleigenschaften	161
7.1	Versetzungsdichteverteilung	161
7.2	Korrelation der Versetzungsdichteverteilung mit dem Zellwirkungsgrad	164
7.3	Diskussion	167
8	Zusammenfassende technologische Bewertung und Ausblick.....	171
	Literaturverzeichnis	175
	Veröffentlichungen.....	189
	Betreute studentische Arbeiten.....	190
	Danksagung	191

Zusammenfassung

In der Photovoltaikindustrie wird mit Hilfe von Solarzellen Sonnenstrahlung in elektrische Energie umgewandelt. Dabei ist multikristallines Silicium (mc-Si) mit einem Marktanteil von ca. 60% das am häufigsten eingesetzte Absorbermaterial. Standard mc-Si Kristalle können nach dem Verfahren der gerichteten Erstarrung in einem Kieselglas (SiO_2)-Tiegel prozessiert werden, welche auf der Innenseite eine Siliciumnitrid (Si_3N_4)-Beschichtung aufweisen. Nachdem der gesamte Rohstoff aufgeschmolzen ist, wird die Keimbildung auf der Si_3N_4 Beschichtung am Tiegelboden eingeleitet. Dies führt zu einer inhomogenen initialen Kornstruktur und einem erhöhten Anteil von Versetzungsclustern im oberen Bereich des Kristalls, welche die Materialqualität von mc-Si signifikant reduziert. Das globale Ziel der Photovoltaikindustrie besteht daher darin, eine kostengünstige Technologie für die Kristallisation von mc-Si zu entwickeln, welche die Bildung von Versetzungsclustern minimiert und die Materialqualität steigert.

Eine Möglichkeit der Realisierung besteht beispielsweise in der Herstellung eines sogenannten „High Performance Multicrystalline Silicon“ (HPM-Si). Während des Herstellungsprozesses verbleibt dabei ein Teil des Siliciumrohstoffs unaufgeschmolzen am Boden des SiO_2 -Tiegels, wodurch die Kristallisation nicht direkt auf der Si_3N_4 -Innenbeschichtung beginnt, sondern auf dem Siliciumrohstoff einige Millimeter darüber. Im Vergleich zum Standard mc-Si entsteht dabei eine feinkörnigere Gefügestruktur mit vielen kleinen Körnern, welche überwiegend durch sogenannte random Korngrenzen getrennt sind. Da eine Bewegung von Versetzungen über diesen Korngrenztyp bisher kaum beobachtet wurde, ist die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung von Versetzungsclustern, welche den Wirkungsgrad einer Solarzelle reduzieren, für HPM-Si stark minimiert. Nachteil des HPM-Si gegenüber dem mc-Si ist dagegen der Ausbeuteverlust, resultierend aus dem nicht vollständig aufgeschmolzenen Rohstoff am Tiegelboden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, ein mc-Si mit einer feinkörnigen Gefügestruktur in Kombination mit einem hohen Anteil an random Korngrenzen ohne den

Nachteil des Ausbeuteverlustes herzustellen. Um grundlegend technologische Möglichkeiten zur Beeinflussung der Gefügestruktur bei der gerichteten Erstarrung zu untersuchen, wurden Kristalle mit einer Grundfläche von $220 \times 200 \text{ mm}^2$ und einer Höhe von 130mm, sowie einer Masse von 14,5kg gezüchtet. Die Analyse der Gefügestruktur hinsichtlich der Korngröße, der Kornorientierung und des random Korngrenzenlängenanteils und der Vergleich mit dem HPM-Si Referenzkristall fanden anschließend an Horizontalscheiben statt.

Eine Möglichkeit die Gefügestruktur von mc-Si zu beeinflussen, besteht in der Variation der Abkühlbedingungen vor Einsetzen der Kristallisation am Tiegelboden. Technologisch umgesetzt wurde dies in einer ersten Versuchsserie mit Hilfe einer Gaskühlplatte, die sich unterhalb des Tiegels befand. Die detektierte Kühlrate, gemessen mit Hilfe eines Thermoelements in der Siliciumschmelze 5mm über dem Tiegelboden, konnte in einem Bereich zwischen 0,06-1,5K/min variiert werden. Mit zunehmender Kühlrate resultierte eine höhere Unterkühlung, wobei deren Maximum bei 2K lag. Die Analyse der Gefügestruktur ergab, dass eine Reduzierung der Kühlrate in Kombination mit der geringsten Unterkühlung die durchschnittliche Korngröße minimiert und zu einer Erhöhung des Anteils an random Korngrenzen beiträgt. Eine zum HPM-Si vergleichbare Gefügestruktur konnte allerdings nicht komplett hergestellt werden. Des Weiteren reduziert sich auf Grund der verlängerten Prozesszeit die Waferausbeute, wodurch die Reduzierung der Kühlrate keine erstrebenswerte Methode für den industriellen Prozess darstellt.

In einer zweiten Versuchsserie, die unter konstanten Abkühlraten stattfand, wurde der Einfluss von Fremdkeimvorlagen auf die initiale Gefügestruktur untersucht. Die Fremdkeimvorlagen wurden dafür zusätzlich auf die bereits vorhandene Si_3N_4 -Innenbeschichtung am Tiegelboden aufgebracht. Um eine zum HPM-Si Referenzkristall vergleichbare feinkörnige Gefügestruktur einzustellen, sollten die Siliciumschmelze auf der Fremdkeimvorlage einen geringeren Kontaktwinkel aufweisen, als auf der Si_3N_4 -Innenbeschichtung. Grundlage für diese Annahme ist der theoretische Zusammenhang, welcher besagt, dass ein reduzierter Kontaktwinkel die Keimbildungsenergie herabsetzt, wodurch schlussendlich mehr Keime gebildet werden können.

Des Weiteren muss die Fremdkeimvorlage einen höheren Schmelzpunkt als Silicium aufweisen.

Für den Einsatz als Fremdkeimvorlage geeignete Materialien waren SiC-, SiO₂- und Al₂O₃-Partikel, welche sich in ihrer Größe unterschieden. Die Herstellung der Fremdkeimvorlagen erfolgte sowohl über einen Aufsprüh- als auch über einen Einbettprozess. Die hergestellten Fremdkeimvorlagen variierten in ihrer Wärmeleitfähigkeit und ihrer Oberflächenrauheit. Eingebettete Fremdkeimvorlagen generierten dabei höhere Rauheitswerte als aufgesprühte Fremdkeimvorlagen. Die Analyse der Gefügestruktur ergab, dass die Oberflächenrauheit einen großen Einfluss auf die durchschnittliche Korngröße besitzt. Während eine erhöhte Oberflächenrauheit ($R_q > 100\mu\text{m}$) zu einer feinkörnigen initialen Gefügestruktur (durchschnittliche Korngröße $< 2\text{mm}^2$) führt, welches mit HPM-Si vergleichbar ist, nimmt bei einer reduzierten Oberflächenrauheit ($R_q\text{-Wert} < 100\mu\text{m}$) die durchschnittliche Korngröße Werte von $> 2\text{mm}^2$ an.

Wie die Analyse des Anteils an random-Korngrenzen ergab, korreliert dieser nicht mit der durchschnittlichen Korngröße der eingesetzten Fremdkeimvorlagen. Es wurde lediglich eine Materialabhängigkeit detektiert. Während SiO₂-Fremdkeimvorlagen zu einem erhöhten und zum HPM-Si Material vergleichbaren random Korngrenzenlängenanteil führten, reduziert sich dieser bei den eingesetzten SiC-Fremdkeimvorlagen. Der gemessene Anteil an random Korngrenzen bei der Al₂O₃-Fremdkeimvorlage ordnet sich in der Mitte ein. Begründet liegt dieses Ergebnis vermutlich in den unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten der eingesetzten Materialien. Während die erhöhte Wärmeleitfähigkeit der SiC-Fremdkeimvorlage die Kühlrate erhöht, was das Dendritenwachstum begünstigt, reduziert die geringere Wärmeleitfähigkeit der SiO₂-Fremdkeimvorlage die Kühlrate, wodurch das Dendritenwachstum unterdrückt werden kann. Da das Dendritenwachstum an die Existenz an $\Sigma 3$ Korngrenzen gekoppelt ist, nimmt bei SiC-Fremdkeimvorlagen der Anteil dieses Korngrenztyps zu und der Anteil an random Korngrenzen ab.

Insgesamt wurden in dieser Arbeit verschiedene Möglichkeiten zur Beeinflussung der Gefügestruktur aufgezeigt. Eine SiO₂-Fremdkeimvorlage mit einem Rauheitswert

Rq>200µm stellt dabei eine industrierelevante Lösung für die Herstellung von mc-Si dar, welches vergleichbare Eigenschaften zum HPM-Si aufweist, allerdings ohne die Nachteile des Ausbeuteverlustes. Somit ist es gelungen, die Ausbeute bei vergleichbaren Materialeigenschaften zu erhöhen, wodurch die Herstellungskosten gesenkt werden konnten. Erste Tiegelhersteller haben bereits den Einsatz der SiO₂-Fremdkeimvolage in die Produktion überführt.

Abstract

Solar cells convert sunlight into electrical energy using the photo effect. With a market share of 60%, multicrystalline silicon (mc-Si) is the most frequently used absorber material. Standard mc-Si ingots are directionally solidified in a fused silica (SiO_2) crucible, which exhibits a silicon nitride (Si_3N_4) inner coating. After the entire raw material has been melted, the nucleation takes place on the Si_3N_4 inner coating at the bottom of the crucible. This results in an inhomogeneous initial grain structure and an increased fraction of dislocation clusters in the upper part of the ingot, which decrease the quality of standard mc-Si. Therefore, the global goal is the development of a cost-effective technology that reduces the formation of clusters and enhances the quality of mc-Si ingots.

One way of achieving that goal is to produce the so-called "high performance multicrystalline silicon" (HPM-Si). During the directional solidification silicon raw material remains unmelted at the bottom of the SiO_2 crucible, whereby crystallization does start on the silicon feedstock a few millimeters above the crucible bottom. Compared to standard mc-Si, a finer grained structure with many small grains is formed, which are separated by so-called random grain boundaries. Since the movement of dislocations across this grain boundary type has rarely been observed, the risk of formation of dislocation clusters, which have a negative impact on the efficiency of solar cells, is greatly reduced for HPM-Si. However, the disadvantage of the HPM-Si compared to the mc-Si is the yield loss resulting from the unmelted raw material at the crucible bottom.

Hence, the aim of the present work is to produce mc-Si with a fine-grained structure in combination with a high fraction of random grain boundaries without the disadvantage of yield loss. In order to investigate the grain structure in dependence of the nucleation conditions G1 ingots having a mass of 14.5 kg and dimensions of $220 \times 220 \times 130 \text{ mm}^3$ were directionally solidified in a furnace. The analysis of the grain structure with respect to the grain size, grain orientation and the random grain

boundary length fraction and the comparison with the HPM-Si reference crystal took place on horizontal wafers with a thickness of 3mm.

One possibility to influence the grain structure of mc-Si could be the variation of the cooling conditions before the start of crystallization at the crucible bottom. In a first series of experiments, a gas-flowed cooling plate, positioned below the crucible, was used. An increased gas flow increases the axial heat flow downwards and the cooling rate below the crucible bottom in the same direction. The detected cooling rate, measured by a thermocouple in the silicon melt 5 mm above the crucible bottom, varied in a range between 0.06-1.5 K/min. An increased cooling rate increases the supercooling, with a maximum of 2K. The analysis of the grain structure shows that a reduction in the cooling rate in combination with the lowest supercooling minimizes the average grain size and increases the fraction of random grain boundaries. However, an HPM-Si like grain structure (grain size and fraction of random grain boundaries comparable to HPM-Si) could not completely be produced. Furthermore, due to the extended process time, the wafer yield is reduced, whereby the reduction of the cooling rate is not a preferable method for the industrial process.

In a second experimental series, which took place under constant cooling rates, the influence of an additional nucleation layer on the initial grain structure was investigated. For this purpose, the additional nucleation layer was applied on the already existing Si_3N_4 inner coating on the crucible bottom. In order to adjust a HPM-Si like grain structure, the contact angle of the silicon melt on the additional nucleation layer should be lower than on the Si_3N_4 inner coating. The theoretical basis for this hypothesis is the relationship between the contact angle and the nucleation energy, which states that a reduced contact angle lowers the nucleation energy and can ultimately lead to more nuclei. Furthermore, in order to avoid melting, the additional nucleation layer must have a higher melting point than silicon.

Suitable materials for the application as a foreign seed sample are SiC, SiO_2 and Al_2O_3 , which are used in the form of particles with different sizes. The production of the additional nucleation layer was carried out by a spraying as well as by an embed-

ding procedure. These layers exhibit different thermal conductivity as well as surface roughness. Embedded nucleation layers generate higher roughness values than sprayed nucleation layers. The analysis of the grain structure identified the surface roughness as the main influencing factor on the initial grain size. While an increased surface roughness ($R_q > 100\mu\text{m}$) results in a fine-grained structure (average grain size: $< 2\text{mm}^2$) comparable to HPM-Si, the average grain size increases ($> 2\text{mm}^2$) with a reduced surface roughness ($R_q < 100\mu\text{m}$).

However, the analysis of the grain boundary relationship shows that the fraction of random grain boundaries does not correlate with the average grain size. Only a material dependency was detected. All SiO_2 nucleation layers generate an increased fraction of random grain boundaries, comparable to the HPM-Si material. In contrast, the fraction of random grain boundaries was reduced for all SiC nucleation layers. This result is probably established with the different thermal conductivities of the used materials. The increased thermal conductivity of the sample with the SiC nucleation layers increases the cooling rate, promoting dendritic growth. In contrast the lower thermal conductivity of the SiO_2 nucleation layers reduces the cooling rate and dendritic growth is suppressed. Since dendrites exhibit a $\Sigma 3$ grain boundary relationship in the center, the fraction of this grain boundary type increases for SiC nucleation layers and the fraction of random grain boundaries decreases.

In this thesis, various possibilities for influencing the grain structure have been presented. A SiO_2 nucleation layer with a roughness value $R_q > 200\mu\text{m}$ represents an industrially relevant solution for the production of mc-Si with comparable properties to the HPM-Si without the disadvantages of yield loss. Hence, it was possible to increase the yield with comparable material quality, whereby the production costs could be reduced. Some first crucible manufacturers have already transferred the use of the SiO_2 nucleation layers on top of the already existing Si_3N_4 inner coating at the crucible bottom to production.

1 Einleitung

Der Anstieg des weltweiten Energiebedarfs sowie die zur Neige gehenden fossilen Rohstoffe, als auch die Erderwärmung erfordern die Nutzung und den Ausbau erneuerbarer Energiequellen. Während in Deutschland 1990 lediglich 18,9TWh aus erneuerbaren Energien umgewandelt wurde, stieg die Energieumwandlung im Jahr 2013 auf 150,9TWh an [1, 2, 3, 4]. Dies entspricht einem Anteil am Bruttostromverbrauch in Deutschland von über 25%. Auf die Photovoltaik, bei der das Licht der Sonne mit Hilfe von Solarzellen in elektrische Energie umgewandelt wird, entfielen davon 20,5%, was einer Energie von ca. 31TWh entspricht [5]. Ausgenutzt wird dabei der Photoeffekt, welcher die Generation von Ladungsträgern in der Absorberschicht von Solarzellen beschreibt [6]. Mit einem weltweiten Marktanteil von über 90% [7] ist kristallines Silicium das am häufigsten eingesetzte Absorbermaterial (siehe Abb. 1.1). Die Vorteile gegenüber anderen Absorbermaterialien, wie Cadmiumtellurid (CdTe) oder Kupferindiumsulfid (CIS), sind unter anderem die nahezu unendliche Verfügbarkeit des Rohstoffs sowie die etablierten Herstellungsprozesse.

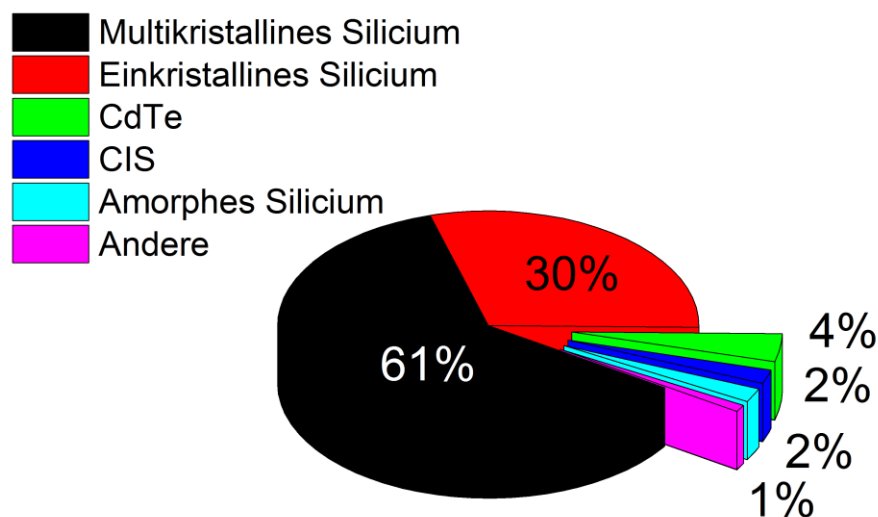


Abb. 1.1: Marktanteil von Solarzellen für das Jahr 2014 [8]

Bei 61% der weltweit hergestellten Solarzellen wurde 2014 multikristallines Silicium als Ausgangsmaterial eingesetzt, welches nach dem Verfahren der gerichteten Erstarrung hergestellt wurde. Der Marktanteil von einkristallinem Silicium, das nach

1.1 Gerichtete Erstarrung von mc-Si Kristallen

dem Czochralski Verfahren produziert wurde, lag dagegen lediglich bei 30%. Die Nachteile des Czochralski Verfahrens gegenüber dem Verfahren der gerichteten Erstarrung sind die geringere Anzahl an Wafern, welche aus den gezüchteten Kristallen herausgesägt werden können, sowie die erhöhten Produktionskosten [9]. Allerdings weisen die multikristallinen Solarzellen gegenüber den einkristallinen einen geringeren Wirkungsgrad auf. Um den Vorteil der geringeren Produktionskosten aufrecht zu erhalten, besteht das globale Ziel, den Wirkungsgrad von multikristallinen Solarzellen zu verbessern bei gleichzeitiger Reduktion der Herstellungskosten.

1.1 Gerichtete Erstarrung von mc-Si Kristallen

Bei der gerichteten Erstarrung von multikristallinem Silicium (mc-Si) wird der kristalline Ausgangsrohstoff zunächst in einem Kieselglastiegel aufgeschmolzen und anschließend durch Wärmeentzug über den Tiegelboden erstarrt [10]. Nach Unterschreiten der Schmelztemperatur von Silicium setzt am Tiegelboden die heterogene Keimbildung ein, erste feste Siliciumkristalle bilden sich. Durch eine weitere Erniedrigung der Temperatur unterhalb des Tiegelbodens wird die Schmelzisotherme von unten nach oben durch die Siliciumschmelze verschoben, wodurch diese gerichtet erstarrt [11]. Die Kristallisationsgeschwindigkeit in Industrieanlagen liegt dabei zwischen 0,8-1,5cm/h [12]. Durch den gerichteten Wärmeabtransport über den Tiegelboden entsteht eine kolumnare Gefügestruktur [13], bei der die Korngrenzen idealerweise parallel zueinander und senkrecht zur Phasengrenze verlaufen.

Züchtungstechnologien

In Abhängigkeit der Art des Wärmeentzugs über den Tiegelboden existieren unterschiedliche Erstarrungsverfahren (siehe Abb. 1.2). Erfolgt die Wärmeabfuhr lediglich durch Absenkung der Heizertemperatur ohne Bewegung des Tiegels, spricht man vom VGF- (Vertical Gradient Freeze) Verfahren [14]. In diesem Fall wird die Temperatur an den unteren Heizern abgesenkt und die Schmelzisotherme durch den örtlich stationären Tiegel verschoben. Alternativ kann der Siliciumkristall nach dem VB- (Vertical Bridgman) Verfahren [15, 16] erstarrt werden. Die heterogene Keimbildung am Tiegelboden sowie die anschließende gerichtete Erstarrung werden durch das

Absenken des Tiegels aus dem stationären Temperaturfeld gesteuert. Eine Steigerung des Wärmeentzugs kann durch die HEM-Methode (Heat Exchange Method) erzielt werden [17]. Dabei wird der Tiegelboden sowohl zu Beginn als auch während der Kristallisation aktiv gekühlt [18]. Als Kühlmedien können Gase, wie Helium [19] und Argon [20] oder Flüssigkeiten, wie beispielsweise Wasser [21], eingesetzt werden.

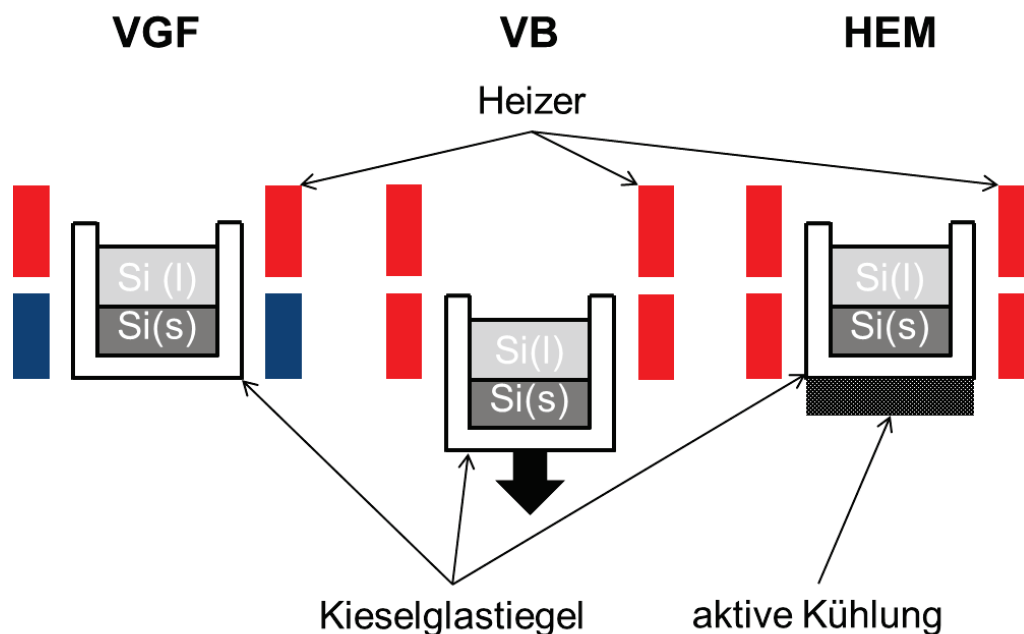


Abb. 1.2: Unterschiedliche Erstarrungsverfahren bei der gerichteten Erstarrung von mc-Si. Erklärung siehe Text

Verwendung von Tiegel und Beschichtung

Industriell hergestellte mc-Si Kristalle, welche üblicherweise aus einer Kombination von VGF, VB und HEM gezüchtet werden, können ein Gewicht von bis zu einer Tonne aufweisen [12]. Auf Grund der Wechselwirkung zwischen der Siliciumschmelze mit dem Kieselglastiegel entsteht allerdings ein mechanischer Verbund. Hervorgerufen durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Silicium und Kieselglas werden Risse im Kristall erzeugt. Um den mechanischen Verbund und die damit verbundene Rissbildung zu vermeiden, werden die Innenseiten des Kieselglastiegels mit einer Si_3N_4 -Beschichtung versehen. Tritt diese in Kontakt mit

1.2 Stand der Technik zu Kristallisationsprozessen

Luft entsteht eine oberflächliche, von der Siliciumschmelze nichtbenetzbare Siliciumoxinitridschicht [22], welche im Folgenden als Si_3N_4 -Beschichtung bezeichnet wird. Ein mechanischer Verbund zwischen dem erstarrten Kristall und dem Kieselglastiegel wird somit unterbunden.

Nachteile der gerichteten Erstarrung von mc-Si

Auf Grund der heterogenen Keimbildung am Tiegelboden weist multikristallines Silicium eine hohe Anzahl an Korngrenzen auf, an denen die Entstehung von Versetzungen bereits häufig beobachtet wurde [23, 24, 25]. Diese können während des Kristallisationsprozesses und der Abkühlphase multiplizieren und große Versetzungscluster ausbilden [26, 27], was sich wiederum negativ auf den Zellwirkungsgrad auswirkt [28]. Die Multiplikation wird hauptsächlich durch die bei der gerichteten Erstarrung generierten thermischen Spannungen verursacht [29]. Infolgedessen ist der Wirkungsgrad von mc-Si Solarzellen in der Regel geringer als bei einkristallinen versetzungsfreien Silicium [30]. Aus diesem Grund besteht die Notwendigkeit, die Generation von Versetzungen und deren Multiplikation zu reduzieren, um mc-Si Kristalle mit einer verbesserten Materialqualität und daraus Solarzellen mit höherem Wirkungsgrad herzustellen.

1.2 Stand der Technik zu Kristallisationsprozessen

Dendritenwachstum

Eine Möglichkeit, die Materialqualität von mc-Si zu erhöhen, liegt in der Kontrolle des axialen Wärmestroms während der initialen Keimbildung. Fujiwara [31] zeigt, dass eine Erhöhung des axialen Wärmestroms, hervorgerufen durch eine Abkühlrate von 20K/min [32], zu einer Schmelzunterkühlung von 10K führt. Dies ruft am Tiegelboden ein dendritisches Wachstum entlang der kristallographischen $\langle 110 \rangle$ und $\langle 112 \rangle$ Richtungen [33, 34] hervor. Weiterhin stellt Fujiwara fest, dass die sich bildenden Dendriten im Zentrum mindestens zwei parallele $\Sigma 3$ Korngrenzen aufweisen und eine größere durchschnittliche Korngröße besitzen. Ebenfalls ist in [34] gezeigt, dass das

dendritische Wachstum im Vergleich zum mc-Si zu einer reduzierten Versetzungsdichte führt, wodurch die Solarzelleneffizienz erhöht werden kann. Daher ist die Kontrolle des axialen Wärmestroms eine mögliche Methode zur Erhöhung der Materialqualität von mc-Si.

Mit Hilfe einer sehr lokalisierten Kühlung (sogenannte Spotkühlung) ist es Wang [21] und Yeh [35] gelungen, das Dendritenwachstum entlang des Tiegelbodens besser zu kontrollieren, was zu einer Erhöhung des $\Sigma 3$ Korngrenzenanteils auf bis zu 80 Prozent führt. Gleichzeitig stellen sie fest, dass die Versetzungsdichte in Gebieten mit einer hohen Dichte an diesen $\Sigma 3$ Korngrenzen abnimmt. Durch Kontrolle der Richtung des Wärmestroms versucht Nakajima [36] die Anordnung der Dendriten am Tiegelboden zu beeinflussen. Dabei erkennt er, dass parallel angeordnete Dendriten zu einer geringen Versetzungsdichte führen, während eine Zunahme des Winkels zwischen den einzelnen Dendriten die Versetzungsdichte erhöht. Stokkan [37] untersucht ebenfalls den Zusammenhang zwischen der initialen Gefügestruktur und der Versetzungsdichte. Dabei findet er heraus, dass ein dendritisches Gefüge eine geringere Versetzungsdichte aufweist, als eine Gefügestruktur ohne Dendriten. Stokkan begründet dies mit dem erhöhten Anteil an $\Sigma 3$ Korngrenzen. Da dieser bei Dendriten deutlich höher ausfällt, reduziert sich die Versetzungsdichte.

Durch Verwendung einer Argon Gaskühlplatte wurde in [20] gezeigt, dass die Methode des Dendritenwachstums auch im industriellen Maßstab anwendbar ist. Der G5 Kristall mit einer Grundfläche von $840 \times 840 \text{ mm}^2$ und einem Gewicht von 450 kg weist sowohl große Dendriten als auch eine hohe Anzahl an $\Sigma 3$ Korngrenzen auf. Auf Grund der Dicke des Kieselglastiegels und dessen geringer Wärmeleitfähigkeit kann die Abkühlrate und die Unterkühlung zu Beginn der Erstarrung in industriell eingesetzten Kristallisationsanlagen allerdings nur schwer kontrolliert werden [36, 20]. Dadurch kommt es auch zu Dendritenwachstum, welches nicht parallel zum Tiegelboden verläuft. Stokkan detektiert für diesen Fall eine deutlich erhöhte Versetzungsdichte im Vergleich zu dem mc-Si [37]. Des Weiteren führt die freiwerdende Kristallisationswärme zu einer Erniedrigung der Schmelzunterkühlung, welche das Dendritenwachstum hemmt und zusätzlich zur Bildung von kleinen Körnern führt [38]. Da

die Dendriten-Züchtungsmethode zu keinen reproduzierbaren Gefügestrukturen führt, ist die Implementierung in der industriellen Züchtungstechnologie schwierig und eine Umsetzung in die Produktion nicht erfolgt [39].

Ankeimen auf Si Rohstoff

Neben dem Dendritenwachstum wurde eine weitere Methode zur Steigerung der Materialqualität von mc-Si entwickelt [39]. Im Gegensatz zur Dendritenwachstumsmethode weist dieses sogenannte „High Performance Multicrystalline“ Silicium (HPM-Si) Material eine initial feinkörnige Gefügestruktur mit vielen kleinen Körnern und einen Anteil an sogenannten random Korngrenzen von ca. 70% auf [40, 39, 41]. Die Ausbreitung von Versetzungen über diesen Korngrenztyp hinweg wurde bislang kaum beobachtet [42], da die benachbarten Körner keine gemeinsamen Gleitebenen besitzen. Trifft eine Versetzung auf diesen Korngrenztyp, kann sie diese nicht überwinden und bleibt in dem Korn „gefangen“. Auf Grund der Zunahme der durchschnittlichen Korngröße über die Kristallhöhe können versetzungsbehaftete Körner überwachsen werden, wodurch insgesamt ein geringerer Versetzungsanteil in dem HPM-Si resultiert. Dieser führt im Vergleich zu dem dendritischen Korngefüge zu einem erhöhten Zellwirkungsgrad von 0,5% [43], wodurch sich das HPM-Si Material in der Industrie durchgesetzt hat.

Eine Möglichkeit, die initial feinkörnige Gefügestruktur zu generieren, stellt das Ankeimen auf Siliciumrohstoff dar [44, 45, 46]. Dieser wird während des Aufschmelzprozesses nicht komplett in die flüssige Phase überführt und bildet am Tiegelboden die Keimschicht für den Siliciumkristall [39, 43]. Nach Unterschreiten der Schmelztemperatur kristallisiert die Schmelze auf den Rohstoffpartikeln, wobei die ursprüngliche Orientierung als auch die Korngröße zunächst vererbt werden. In Abhängigkeit der Mikrostruktur des Rohstoffpartikels resultiert daraus die für das HPM-Si charakteristische feinkörnige Gefügestruktur [47].

Im Vergleich zum Dendritenwachstum werden die Materialeigenschaften des HPM-Si nach Wong [41] nicht von der initialen Kühlrate beeinflusst. Diese variiert er bei einer

Absenkgeschwindigkeit zwischen 1-20mm/h und einem axialen Temperaturgradienten von 10K/cm zwischen 0,2-3,3K/min. Auf Grund der geringen Schmelzunterkühlung detektiert Wong bei allen gezüchteten Kristallen eine feinkörnige Gefügestruktur sowie einen hohen Anteil an random-Korngrenzen.

Allerdings existieren bei dem Ankeimprozess auf Siliciumrohstoff auch Nachteile. Da dieser nicht komplett aufgeschmolzen werden darf, ergeben sich erhöhte Anforderungen an die thermische Prozessführung. Des Weiteren verlängert sich die Prozesszeit und der Bereich mit reduzierter Ladungsträgerlebensdauer am Kristallboden nimmt um die Dicke der Ankeimschicht zu. Daraus ergeben sich Ausbeuteverluste, da ein geringerer Anteil des Kristalls zu Wafern und später zu Solarzellen verarbeitet werden kann.

Spezielle Tiegelbodengeometrien

Um diese Nachteile zu umgehen, wurden Ansätze für alternative Prozessmethoden zur Herstellung von HPM-Si entwickelt, mit dem Ziel, den gesamten Rohstoff aufzuschmelzen und trotzdem initial ein feinkörniges Gefüge mit einem hohen Anteil an random-Korngrenzen zu erhalten. Eine Möglichkeit besteht beispielsweise darin, die Geometrie des Tiegelbodens anzupassen, um den Wärmetransport besser steuern zu können. In [48] werden verschiedene Tiegelbodengeometrien beschrieben. Durch inhomogene Wärmeabfuhrbedingungen über den Tiegelboden wird ein inhomogenes Temperaturfeld eingestellt. Die Temperaturunterschiede liegen dabei in einem Bereich zwischen 0,1-50K. In Bereichen mit höherer Wärmeleitfähigkeit resultiert eine erhöhte Kühlrate, wodurch die Keimbildung lokal zu einem früheren Prozesszeitpunkt einsetzt. Dadurch kann das initiale Korngefüge signifikant beeinflusst werden. Die Funktionalität dieses Verfahrens beschreibt Li in [49]. Er verwendet einen gekerbten Tiegel und kann damit das initiale Kornwachstum beeinflussen. Li stellt fest, dass Körner aus der näheren Umgebung der Kerbe eine höhere Ladungsträgerlebensdauer und eine geringere Versetzungsdichte aufweisen. Der Einsatz von gekerbten Tiegeln erhöht allerdings die Gefahr des Tiegelbruchs. Da die Tiegelböden an einzelnen Positionen nur wenige Millimeter dick sind, können kleinste Risse im Tiegel-

boden zum Versagen und zum Auslaufen der Schmelze aus dem Tiegel führen. Die industrielle Einsatzmöglichkeit von gekerbten Tiegeln ist daher noch offen.

Fremdkeimbildner

Eine weitere alternative Prozessmethode zur Herstellung von HPM-Si besteht in der Verwendung von Keimbildnern, welche die heterogene Keimbildung in der Siliciumschmelze beeinflussen sollen [50, 51]. Die Keimbildner können dabei aus Siliciumcarbid, -oxid, -nitrid oder einer Kombination dieser Materialien bestehen und werden in Form von Partikeln in der Nähe des Tiegelbodens vorgelegt. Das mit Hilfe von Keimbildnern hergestellte HPM-Si Material weist auf einem Flächenanteil von 80-95% eine Versetzungsdichte von $<10^5 \text{ cm}^{-2}$ auf. Da die Keimbildner nicht fest mit dem Tiegel verbunden sind, sondern sich als Partikel frei in der Siliciumschmelze bewegen können, besteht allerdings die Gefahr, dass diese während der gerichteten Erstarrung in den Kristall eingebaut werden. Solche Partikel, z.B. in Form von SiC, stören dann die kolumnare Kornstruktur, da sie als Keimbildner wirken und die Kornanzahl lokal erhöhen [52]. Des Weiteren fördern SiC-Partikel die Bildung von Versetzungsclustern [52], führen während der Waferherstellung zu Drahrissen [53] und agieren in der Solarzelle als Shunts, welche deren Effizienz reduzieren [54].

Fremdkeimvorlagen

Neben dem Einsatz von Keimbildnern wird daher die Verwendung von speziellen Tiegelbeschichtungen, welche am Boden des Kieselglastiegels aufgebracht und im Folgenden als Fremdkeimvorlagen bezeichnet werden, für die Herstellung von HPM-Si untersucht. Ein entscheidender Parameter ist dabei der Kontaktwinkel zwischen dem Siliciumkeim und der Fremdkeimvorlage. Ist dieser kleiner als der Kontaktwinkel zwischen dem Siliciumkeim und der Si_3N_4 -Beschichtung, reduziert sich die Keimbildungsenergie, wodurch ein feinkörniges initiales Korngefüge generiert werden kann. In den Patenten [55, 56] wird zur Herstellung von HPM-Si eine Fremdkeimvorlage aus den Materialien Al_2O_3 , SiC, SiO, SiO_2 , Si_3N_4 , BN, BP, AlAs, AlN oder BeO vorgeschlagen. Alternativ soll eine Verbindung aus Ba mit den Elementen O, C oder N

durch Reduzierung der Keimbildungsenergie eine feinkörnige Gefügestruktur ausbilden [57]. Wong hat in [58] bereits gezeigt, dass eine zusätzlich auf die bereits vorhandene Si_3N_4 -Beschichtung aufgebraachte Fremdkeimvorlage, bestehend aus Si und SiO_2 , zu einer feinkörnigeren initialen Gefügestruktur führt. Er stellt weiterhin fest, dass mit zunehmendem SiO_2 -Anteil die Korngröße ab- bzw. der Anteil an random Korngrenzen zunimmt. Da die Fremdkeimvorlage fest mit dem Kieselglastiegel verbunden ist, stellt diese Methode die vielversprechendste Lösung dar, um die Nachteile des heute standardmäßigen eingesetzten Ankeimens auf Si-Rohstoff zur industriellen Herstellung von HPM-Si zu umgehen [59].

1.3 Zielsetzung und Gliederung der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, die initiale Gefügestruktur bei der gerichteten Erstarrung von mc-Si zu variieren und deren Auswirkung auf die Gefügeentwicklung über die Blockhöhe zu untersuchen. Dafür werden Kristallisationsexperimente in einer G1 Kristallisationsanlage durchgeführt. Durch Variation des konvektiven Wärmetransports in der Schmelze als auch der Abkühlrate sollen zunächst unterschiedliche Schmelzunterkühlungen eingestellt und deren Auswirkungen auf die initiale Gefügestruktur untersucht werden. Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit liegt im Einsatz von Fremdkeimvorlagen. Sie sollen eine zum HPM-Si Material vergleichbare Gefügestruktur generieren ohne den Nachteil des erhöhten Ausbeuteverlustes. Ziel der Untersuchung ist es, eine Korrelation zwischen den Morphologieeigenschaften der Fremdkeimvorlage und der initialen Gefügestruktur herauszuarbeiten. Des Weiteren sollen die Auswirkungen der unterschiedlichen initialen Gefügestrukturen sowohl auf die Orientierungsverteilung als auch auf die Korngrenzenbeziehung sowie den Defektanteil, welcher durch die Versetzungsdichte charakterisiert wird, systematisch analysiert werden. Um den Einfluss der Gefügestruktur auf die Solarzelleneffizienz zu ermitteln, werden zusätzlich ausgewählte Kristalle gewafert und zu Solarzellen prozessiert. Aus diesen Zielstellungen ergibt sich folgende Gliederung:

Im Kapitel 2 werden, ausgehend von der klassischen Keimbildungstheorie, die grundlegenden Zusammenhänge für die Keimbildungs- und Kornwachstumsprozesse erläutert. Anschließend werden im Kapitel 3 die verwendete Kristallisationsanlage,

der Referenzprozess, welcher den Ankeimprozess auf Siliciumrohstoff zur Erzeugung von HPM-Si Material beschreibt sowie die Methoden für die Gefügecharakterisierung präsentiert. Danach folgt im Kapitel 4 die Untersuchung der Konvektionsbedingungen in der Schmelze und die Bestimmung von charakteristischen Größen, wie beispielsweise des axialen Temperaturgradienten. Des Weiteren wird der Einfluss der Kühlrate bei verschiedenen Konvektionsbedingungen auf die Unterkühlung, die initiale Keimbildung sowie das Kornwachstum untersucht. Im Vergleich zum Referenzprozess wird dabei der gesamte Rohstoff aufgeschmolzen und die heterogene Keimbildung findet auf einer industriell einsetzbaren Si_3N_4 -Beschichtung statt. Kapitel 5 beschreibt die Herstellung und Charakterisierung verschiedener Fremdkeimvorlagen. In diesem Kapitel wird ebenfalls das Benetzungsverhalten von flüssigem Silicium auf der Si_3N_4 -Beschichtung näher charakterisiert. Im Kapitel 6 wird der Einfluss der eingesetzten Fremdkeimvorlagen auf das initiale Korngefüge untersucht. Anschließend werden im Kapitel 7 die Auswirkungen des initialen Korngefüges auf die Gefüge- und Zelleigenschaften bestimmt. Dabei werden sowohl die Versetzungsdichteverteilung als auch der Zellwirkungsgrad ausgewählter Kristalle miteinander verglichen. Im Kapitel 8 folgen abschließend eine zusammenfassende technologische Bewertung sowie ein Ausblick.

2 Grundlagen

In Abhängigkeit der Keimbildungsbedingungen am Tiegelboden können morphologisch unterschiedliche, initiale Korngefüge generiert werden. Um die physikalischen Einflussgrößen, welche diese unterschiedlichen Gefüge erzeugen, zu identifizieren, werden in diesem Kapitel die Grundlagen der Keimbildung sowie des initialen Kornwachstums am Tiegelboden erläutert.

2.1 Klassische Keimbildungstheorie

Die klassische Keimbildungstheorie (CNT) beschreibt die Bildung einer neuen Phase (Tochterphase) innerhalb einer anderen Phase (Mutterphase) unter isothermalen Bedingungen [60]. Dabei findet zu Beginn der Phasenumwandlung die Keimbildung statt. In der Regel muss dafür eine Energiebarriere überwunden werden. Erste Arbeiten entstanden bereits 1926 von Volmer und Weber [61]. Sie untersuchten die Keimbildung in einer übersättigten Dampfphase und beschrieben diese als statistischen Prozess, bei dem zufällig mehrere Moleküle zusammentreffen und wachstumsfähige Keime bilden können. Becker und Döring [62] modifizierten die Theorie zur besseren Beschreibung der Kinetik des Anlagerungsprozesses. Turnbull und Fisher [63] übertrugen das Keimbildungsmodell auf den Phasenübergang fest-flüssig und beschrieben die Anlagerungsrate einzelner Atome über Diffusionsprozesse. Weitere Anpassungen erfolgten unter anderem von Girshick und Chiu [64], Reiss et al. [65], Oxtoby et al. [66, 67], Schenter et al. [68, 69] und Kalikmanov [70]. Da die Materialparameter für diese Modelle allerdings meist unbekannt und nur schwer zu ermitteln sind, wird in den meisten Fällen das klassische Keimbildungsmodell nach Volmer und Weber mit den Anpassungen aus [62, 63] verwendet, welches in den folgenden Abschnitten beschrieben wird.

2.1.1 Thermodynamische Betrachtung

Für die thermodynamische Beschreibung des Phasenübergangs von flüssig nach fest wird die freie Enthalpie beider Phasen herangezogen. Die Verläufe der freien

2.1 Klassische Keimbildungstheorie

Enthalpie der Schmelze G_L als auch des Kristalls G_C in Abhängigkeit der Temperatur für reine Elemente sind schematisch in der Abb. 2.1 dargestellt.

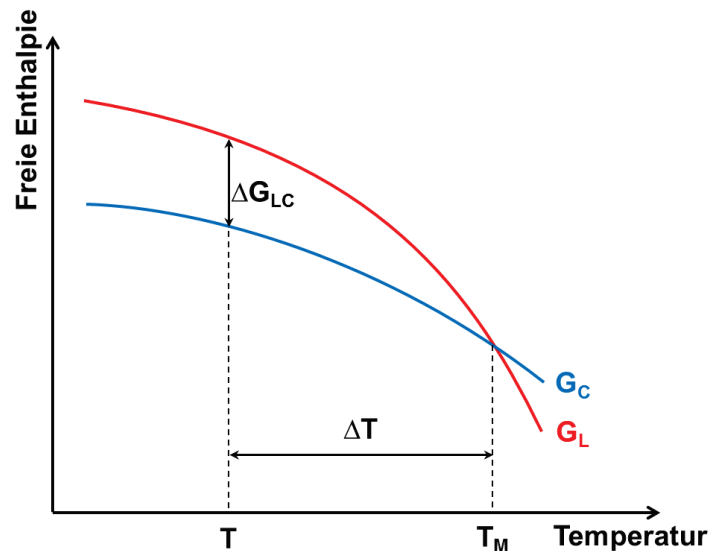


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der freien Enthalpie der Schmelze G_L (rot) und des Kristalls G_C (blau) in Abhängigkeit der Temperatur für reine Elemente

Der Schnittpunkt definiert dabei die Gleichgewichtstemperatur T_M . Oberhalb der Gleichgewichtstemperatur ist G_L geringer als G_C und die flüssige Phase thermodynamisch stabil. Unterhalb der Gleichgewichtstemperatur ist G_C geringer, was die Bildung der festen Phase begünstigt. Wird die Schmelze auf eine Temperatur T abgekühlt, welche kleiner ist als die Gleichgewichtstemperatur T_M , befindet sie sich in einem metastabilen Zustand. Die Temperaturdifferenz zwischen T und T_M wird als Unterkühlung ΔT bezeichnet:

$$\Delta T = T_M - T \quad \text{Formel 2.1}$$

Mit steigender Unterkühlung nimmt die Differenz zwischen der freien Enthalpie der flüssigen und festen Phase ΔG_{LC} , welche auch als thermodynamische „Triebkraft“ für die Keimbildung beschrieben wird, stetig zu. Diese Differenz lässt sich darstellen durch:

$$\Delta G_{LC}(T) = \Delta H_{LC}(T) - T \cdot \Delta S_{LC}(T) \quad \text{Formel 2.2}$$

Dabei beschreibt ΔH die Differenz der Enthalpien und ΔS die Differenz der Entropien der flüssigen und der festen Phase. Entspricht die Temperatur der flüssigen Phase der Gleichgewichtstemperatur T_M , stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht ein und ΔG_{LC} ist null. Aus der Formel 2.2 ergibt sich somit:

$$\Delta H_M = T_M \cdot \Delta S_M \quad \text{Formel 2.3}$$

Um G_{LC} für unterkühlte Schmelzen berechnen zu können, wird angenommen, dass die Differenz der spezifischen Wärme von der festen und unterkühlten flüssigen Phase null ist. Aus der Formel 2.2 und Formel 2.3 resultiert somit:

$$\Delta G_{LC}(T) = \frac{\Delta H_M \cdot \Delta T}{T_M} \quad \text{Formel 2.4}$$

Nach Einsetzen der Erstarrung bei der Temperatur T wird die Schmelzwärme ΔH_{LC} frei. Diesen Vorgang bezeichnet man als Rekaleszenz. Dabei kann die Temperatur der Schmelze wieder bis auf die Gleichgewichtstemperatur ansteigen.

2.1.2 Homogene Keimbildung

Die Kristallisation der Schmelze, welche einen Phasenübergang erster Ordnung darstellt, wird durch die Keimbildung eingeleitet. In der unterkühlten Schmelze bilden sich dabei auf Grund von statistischen Fluktuationen erste Keime. Nach dem Modell der klassischen Keimbildungstheorie muss für die Bildung eines solchen Keims der festen Phase eine Grenzflächenenergie aufgebracht werden. Diese ist proportional zur Keimoberfläche. Zum anderen setzt die Bildung des Keims, wie im vorangegan-

genen Abschnitt beschrieben, die freie Enthalpiedifferenz ΔG_{LC} zwischen der festen und flüssigen Phase frei. Dieser Beitrag ist proportional zum Volumen des Keims. Unter der Annahme, dass sich ein kugelförmiger Keim ausbildet, ergibt sich die freie Enthalpie ΔG aus der Summe des Volumenbeitrags Φ und der Grenzflächenenergie Ψ zu:

$$\Delta G(r) = \Phi(r) + \Psi(r) = -\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta G_{LC} + 4\pi r^2 \cdot \gamma_{LC} \quad \text{Formel 2.5}$$

Dabei entspricht r dem Radius des kugelförmigen Keims und γ_{LC} der Grenzflächenenergie zwischen der flüssigen und der festen Phase. Für Unterkühlungen $\Delta T > 0K$ ergibt sich für die freien Enthalpie ΔG in Abhängigkeit des Radius r folgender Verlauf:

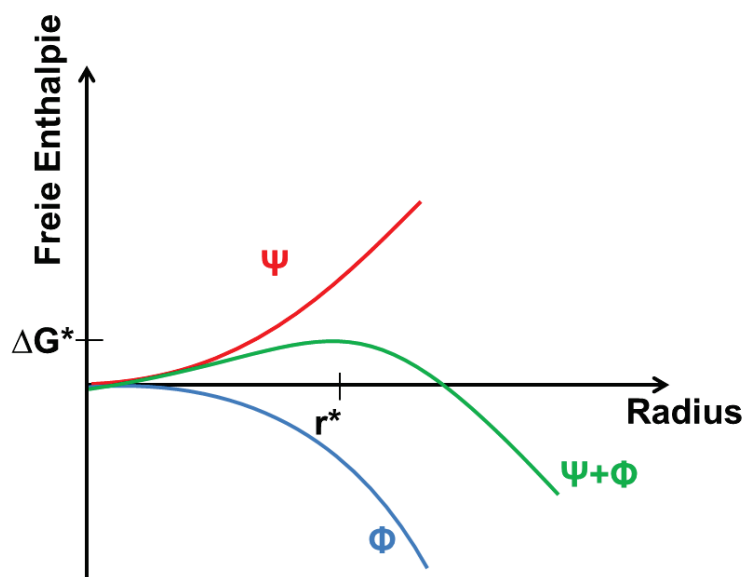


Abb. 2.2: Darstellung der freien Enthalpie ΔG ($\Phi + \Psi$) als Funktion des Radius r . Φ bezeichnet den Volumenbeitrag und Ψ die Grenzflächenenergie. Die freie Enthalpie durchläuft ein Maximum, was der Aktivierungsenergie der homogenen Keimbildung entspricht. Der dazugehörige Radius r^* bezeichnet den kritischen Keimradius.

Da sich bei Keimen mit einem geringen Volumen die Mehrzahl der Atome an der Oberfläche befindet, überwiegt der Anteil der Oberflächenenergie und die Summe

der freien Enthalpie nimmt mit ansteigendem Radius bis zu dem Wert ΔG^* zu. Dies bedeutet, dass ein Keim mit einem Radius $r < r^*$ instabil ist. Anschließend durchläuft die Kurve ein Maximum und nimmt anschließend für $r > r^*$ stetig ab. Das Maximum der freien Enthalpie entspricht der Aktivierungsenergie der homogenen Keimbildung und der dazugehörige Radius dem kritischen Keimradius r^* . Der Wert für r^* lässt sich dabei berechnen, indem man die erste Ableitung der Formel 2.5 nach dem Radius bildet, diese gleich null setzt und nach dem Radius r auflöst. Für den kritischen Keimbildungsradius r^* in Abhängigkeit der Unterkühlung ΔT ergibt sich der Zusammenhang:

$$r^* = \frac{2\gamma_{LC} \cdot T_M}{\Delta H_{LC} \cdot \Delta T} \quad \text{Formel 2.6}$$

Mit Hilfe dieser Formel 2.6 kann wiederum die Anzahl der Atome, welche einen Keim mit dem kritischen Radius r^* bilden, ermittelt werden. Diese ergibt sich zu:

$$n^* = \frac{4\pi \cdot N_L}{3V_m} \cdot r^{*3} \quad \text{Formel 2.7}$$

Dabei ist n^* die Anzahl der Atome in einem sphärischen Keim mit dem kritischen Radius r^* , N_L die Loschmidt-Konstante und V_m das Molvolumen. Durch Einsetzen der Formel 2.6 in Formel 2.5 kann die Aktivierungsenergie ΔG^* für die homogene Keimbildung errechnet werden. In Abhängigkeit der Unterkühlung ΔT beträgt diese:

$$\Delta G^*(r^*) = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\gamma_{LC}^3 \cdot T_M^2}{\Delta H_{LC}^2 \cdot \Delta T^2} \quad \text{Formel 2.8}$$

2.1 Klassische Keimbildungstheorie

Der Phasenübergang von fest nach flüssig ist daher nach der klassischen Keimbildungstheorie ein thermodynamisch gesteuerter Prozess. Bei Keimen mit einem Radius $r < r^*$ ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass diese wieder zerfallen, da das System für ein weiteres Wachstum Energie aufbringen müsste. Diese Keime werden als Embryo bezeichnet. Überschreitet der Keimradius durch thermische Fluktuationen jedoch den kritischen Radius r^* , reduziert sich deren Energie durch ein weiteres Wachstum. Somit liegt ein wachstumsfähiger Keim vor. Da der kritische Keimbildungsradius r^* indirekt proportional zur Unterkühlung ΔT ist, nimmt r^* mit zunehmender Unterkühlung ab. Gleiches gilt für ΔG^* . Somit nimmt auch die zu überwindende Energiebarriere für die Bildung eines Keims mit ansteigender Unterkühlung ab.

Um den zeitlichen Ablauf des Keimbildungsprozesses beschreiben zu können, muss die Kinetik der Keimbildung näher untersucht werden. Volmer und Weber [61] gehen dabei in einem ersten Modell von einem dynamischen Gleichgewicht der Keimgrößenverteilung in der Schmelze aus. Dabei muss für die Bildung eines Keims aus n -Atomen die Aktivierungsenergie $\Delta G(n)$ überwunden werden. Die Anzahl der Keime N_n mit n Atomen kann dabei mit Hilfe der Boltzmannstatistik beschrieben werden:

$$N_n = n_i \cdot e^{\left(-\frac{\Delta G(n)}{k_B \cdot T}\right)} \quad \text{Formel 2.9}$$

Dabei entspricht n_i der Anzahl von Atomen in der Flüssigkeit und k_B der Boltzmannkonstanten. Mit steigenden Werten von n nimmt $\Delta G(n)$ ab und kann negative Werte annehmen. Dabei können rein rechnerisch die Anzahl der Embryonen die Anzahl der Atome übersteigen. Um dieses Problem zu umgehen, schneiden Volmer und Weber die Verteilungsfunktion bei $n=n^*$ ab (siehe Abb. 2.3) und lassen somit keine Keime zu, deren Größe den kritischen Radius überschritten haben. Begründet wird dieses Vorgehen mit der These, dass Keime mit einer überkritischen Größe wachstumsfähig sind und nicht mehr zerfallen. Die stationäre Keimbildungsrate I_{ss} ergibt sich somit zu:

$$I_{SS}(T) = K^+ \cdot n_i \cdot e\left(-\frac{\Delta G(n^*)}{k_B \cdot T}\right) \quad \text{Formel 2.10}$$

Der Wert K^+ beschreibt dabei die Wahrscheinlichkeit, dass sich weitere Atome an dem Embryo anlagern. In einem zweiten Modell von Becker und Döring [62] wird eine quasi-stationäre Verteilungsfunktion der Keimgrößen angenommen. Ihrer Meinung nach besteht die Wahrscheinlichkeit, dass auch überkritische Keime wieder zerfallen können. Aus diesem Grund werden in der Verteilungsfunktion Keime mit einer Atomanzahl von $n > n^*$ zugelassen (siehe Abb. 2.3). Für die stationäre Keimbildungsrate I_{ss} ergibt sich nach von Becker und Döring folgender Ausdruck:

$$I_{SS}(T) = K^+ \cdot n_i \cdot \Gamma_Z \cdot e\left(-\frac{\Delta G(n^*)}{k_B \cdot T}\right) \quad \text{Formel 2.11}$$

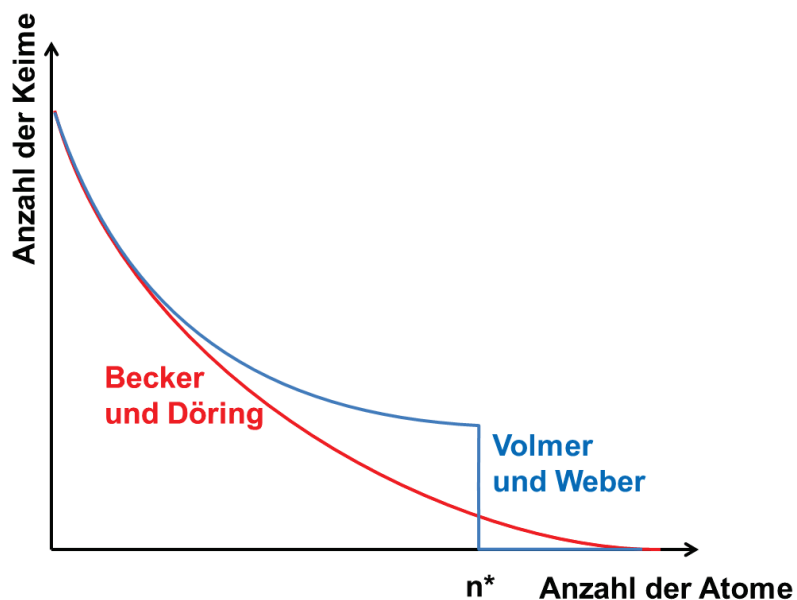


Abb. 2.3: Keimgrößenverteilung in Abhängigkeit der Atomanzahl nach Volmer und Weber (blau) und Becker und Döring (rot)

2.1 Klassische Keimbildungstheorie

Becker und Döring ergänzen die Keimbildungsrate I_{ss} um den Zeldovich-Faktor Γ_Z , welcher den einzigen Unterschied zur Keimbildungsrate von Volmer und Weber darstellt. Der Zeldovich-Faktor nimmt üblicherweise Werte zwischen 0,01-0,1 [71] an.

Für die Beschreibung der Anlagerungsrate K^+ wird von Becker [72] eine diffusionskontrollierte Anlagerung von Atomen an dem Embryo vorgeschlagen. Diese Idee wird in einem dritten Modellansatz von Turnbull und Fisher [63] für die Beschreibung des Phasenübergangs von flüssig nach fest genutzt. Diffusionsprozesse beschreiben dabei die Anlagerungsrate K^+ einzelner Atome an den Embryo. Für den stationären Zustand ergibt sich nach [63] insgesamt eine Keimbildungsrate I_{ss} zu:

$$I_{ss}(T) = \frac{8 \cdot n^{*2/3} \cdot k_B \cdot T \cdot n_i \cdot \Gamma_Z}{\pi \cdot a_0^3 \cdot \eta(T)} \cdot e\left(-\frac{\Delta G(n^*)}{k_B \cdot T}\right) \quad \text{Formel 2.12}$$

Hier bezeichnet $\eta(T)$ die dynamische Viskosität der Schmelze und a_0 den inneratomaren Abstand. Am Schmelzpunkt besitzt die dynamische Viskosität für reine Metalle einen Wert von ca. 10^{-3} Nsm^{-2} [73]. Da die anderen vorexponentiellen Faktoren nur schwach temperaturabhängig sind, lässt sich die Formel 2.12 zu der von Turnbull [74] gebräuchlichen Form vereinfachen:

$$I_{ss}(T) = \frac{10^{36}}{\eta(T)} \cdot e\left(-\frac{\Delta G(n^*)}{k_B \cdot T}\right) \quad \text{Formel 2.13}$$

In der Abb. 2.4 ist die Keimbildungsrate in Abhängigkeit von der Unterkühlung für den Fall der homogenen Keimbildung schematisch dargestellt. Für eine geringe Unterkühlung ist die Keimbildungsrate sehr klein. Anschließend nimmt diese mit zunehmender Unterkühlung exponentiell zu und erreicht ein Maximum. Der anschließende Abfall der Keimbildungsrate ist auf die erhöhte Schmelzviskosität η zurückzu-

führen. Nähert sich die Keimbildungsrate bei einer erhöhten Unterkühlung wieder dem Wert null an, weist der Festkörper amorphe Eigenschaften auf.

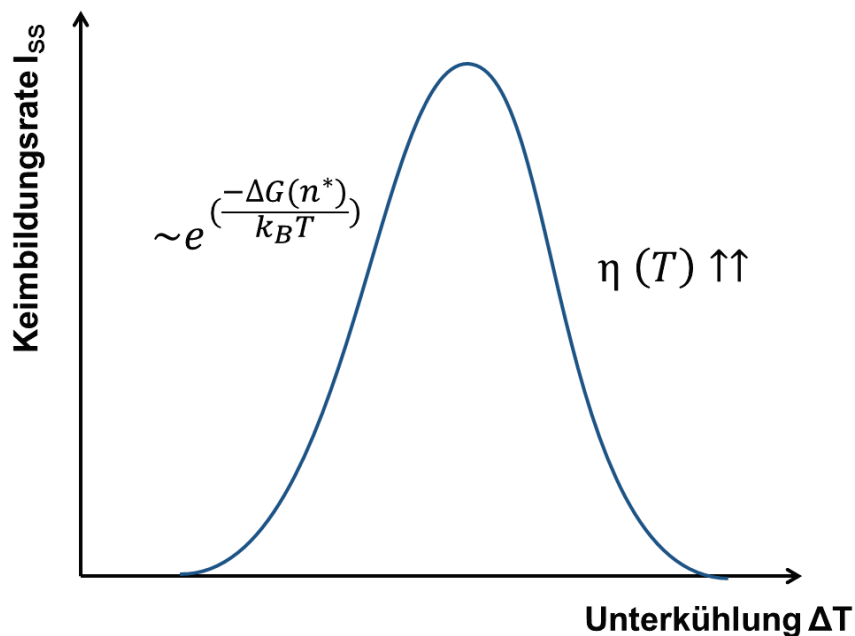


Abb. 2.4: Abhängigkeit der Keimbildungsrate I_{ss} von der Unterkühlung ΔT dargestellt für den Fall der homogenen Keimbildung

2.1.3 Heterogene Keimbildung

Während die homogene Keimbildung den Nukleationsprozess in einem System beschreibt, welches sich ausschließlich aus einer unterkühlten Schmelze und einem sich darin bildenden Keim zusammensetzt, untersucht die heterogene Keimbildung den Einfluss einer bereits vorhandenen Grenzfläche auf den Keimbildungsprozess. Solche Grenzflächen können auf Verunreinigungen im Probenmaterial, Oxidhäute auf der Probenoberfläche, Ausscheidungen oder auch Tiegelwände zurückzuführen sein. Deren katalytische Wirkung reduziert im Vergleich zur homogenen Keimbildung die Aktivierungsenergie, welche für den Keimbildungsprozess benötigt wird. Am Beispiel eines ideal planaren Substrats beschreibt Volmer [75] erstmals diese katalytische Wirkung bei der heterogenen Keimbildung. Das System, (siehe Abb. 2.5) bestehend aus der flüssigen Schmelze (L), dem festen Keim (C) und dem ebenfalls festen Substrat (S), besitzt insgesamt 3 Grenzflächenspannungen γ_{LC} , γ_{CS} und γ_{SL} . Die-

se bilden im Gleichgewichtszustand zwischen Keim und Substrat den Young-Kontaktwinkel Θ [76].

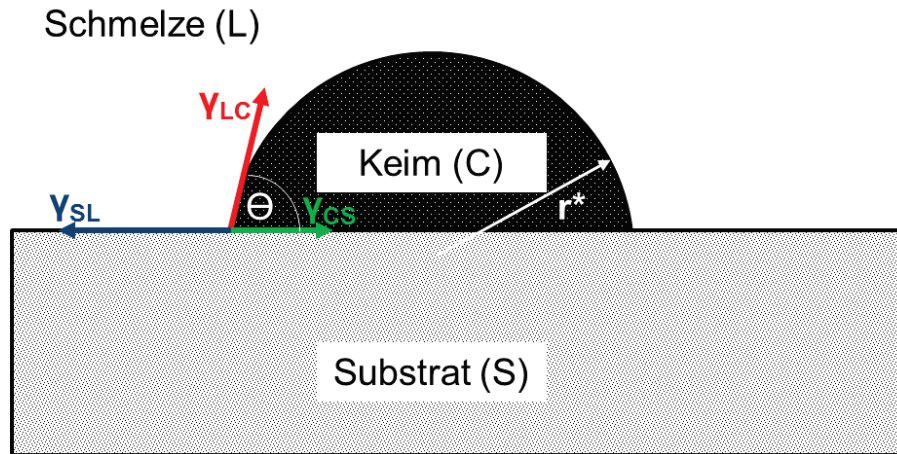


Abb. 2.5: Ausprägung des Kontaktwinkels Θ für einen Keim (C) auf einem planaren Substrat nach der Young-Gleichung bei der heterogenen Keimbildung

Für die heterogene Keimbildungsenergie ΔG_{het} ergibt sich daraus:

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{het}(r, \theta) &= -V_C \cdot \Delta G_{LC} + A_{LC} \cdot \gamma_{LC} + A_{CS}(\gamma_{CS} - \gamma_{SL}) \\
 &= -\frac{\pi r^3}{3} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \cdot \Delta G_{LC} \\
 &\quad + 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \cdot \gamma_{LC} \\
 &\quad + \pi r^2 \cdot \sin^2 \theta (\gamma_{CS} - \gamma_{SL})
 \end{aligned}$$

Formel 2.14

Dabei entspricht V_C dem reduzierten Kugelvolumen, A_{CS} der Oberfläche zwischen Keim und Substrat sowie A_{LC} der reduzierten Kugeloberfläche, welche für die heterogene Keimbildung zusätzlich gebildet werden muss. Über die Young-Gleichung

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SL} - \gamma_{CS}}{\gamma_{LC}} \quad \text{Formel 2.15}$$

lässt sich die Formel 2.14 vereinfachen zu:

$$\Delta G_{het}(r, \theta) = \Delta G(r) \cdot \frac{(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)}{4} \quad \text{Formel 2.16}$$

Für die kritische heterogene Keimbildungsenergie ΔG_{het}^* mit dem Radius r^* folgt:

$$\Delta G_{het}^*(\theta) = \frac{4\pi}{3} \frac{\gamma_{LC}^3 \cdot T_M^2}{\Delta H_{LC}^2 \cdot \Delta T^2} \cdot (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad \text{Formel 2.17}$$

In Abhängigkeit des Kontaktwinkels Θ , welcher zwischen 0-180° variieren kann, ergeben sich für die heterogene Keimbildungsenergie verschiedene Grenzfälle. Bei einem Kontaktwinkel von 180° wird das Substrat vom Keim vollständig nicht benetzt. Dabei entspricht die heterogene Keimbildungsenergie der homogenen Keimbildungsenergie ($\Delta G_{het} = \Delta G$). Bei einem Kontaktwinkel größer 90° und kleiner 180° ($90^\circ < \Theta < 180^\circ$) spricht man von einem nichtbenetzenden Verhalten des Keims gegenüber dem Substrat. Nimmt der Kontaktwinkel dagegen Werte zwischen 0-90° an, wird das Substrat von dem Keim benetzt. Der Kontaktwinkel von 90° stellt den Grenzfall dar, bei der sich die heterogene Keimbildungsenergie im Vergleich zur homogenen um die Hälfte reduziert. Bei einem Kontaktwinkel von 0° wird das Substrat vom Keim vollständig benetzt und die heterogene Keimbildungsenergie ist null. Für diesen Fall sind nach der klassischen Keimbildungstheorie keine Unterkühlung und keine Energie für die Bildung eines Keims notwendig. In der Tab. 2.1 sind der Einfluss des Kontaktwinkels Θ auf das Benetzungsverhalten des Substrats und die Keimbildungsenergie nochmal zusammengefasst.

Tab. 2.1: Einfluss des Kontaktwinkels Θ auf das Benetzungsverhalten des Substrats und die Keimbildungsenergie

Kontaktwinkel	Benetzungsverhalten	Keimbildungsenergie
$\Theta=180^\circ$	vollständig nicht benetzend	$\Delta G_{\text{het5}}=\Delta G>\Delta G_{\text{het4}}$
$180^\circ>\Theta>90^\circ$	nicht benetzend	$\Delta G_{\text{het4}}>\Delta G_{\text{het3}}$
$\Theta=90^\circ$	Grenzfall	$\Delta G_{\text{het3}}>\Delta G_{\text{het2}}$
$90^\circ>\Theta>0^\circ$	benetzend	$\Delta G_{\text{het2}}>\Delta G_{\text{het1}}$
$\Theta=0^\circ$	vollständig benetzend	$\Delta G_{\text{het1}}=0$

Nach der Young-Gleichung wird der Kontaktwinkel bei der Keimbildung lediglich von den 3 Grenzflächenenergien bestimmt. Dies gilt aber nur für den Fall, wenn das Substrat eine ideal glatte Oberfläche aufweist. Findet die Keimbildung dagegen auf einer strukturierten Oberfläche statt, wird der Kontaktwinkel von der Oberflächenmorphologie beeinflusst. In den Modellen von Wenzel [77] und Cassie-Baxter [78, 79] werden dabei die wesentlichen Einflussfaktoren beschrieben.

Wenzel-Modell

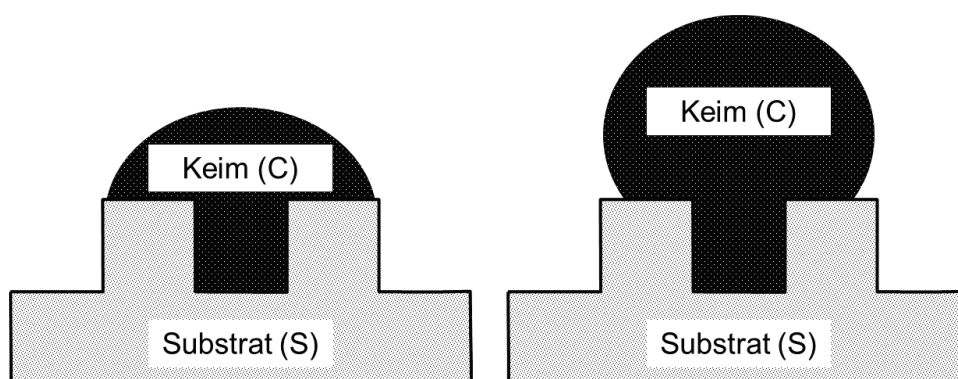


Abb. 2.6: Homogener Kontakt zwischen Keim und Schmelze nach dem Wenzel-Modell für den benetzenden (links) bzw. nicht benetzenden Fall (rechts)

Im Wenzel-Modell wird der Einfluss des Rauheitsfaktors R auf den resultierenden Kontaktwinkel beschrieben. Der Faktor R gibt dabei das Verhältnis der realen Oberfläche zur geometrisch projizierten Oberfläche an. Eine Randbedingung des Modells

ist ein homogener Kontakt zwischen dem Keim und der Substratoberfläche (siehe Abb. 2.6). Die Oberfläche des Substrats wird dabei vollständig vom Keim bedeckt. In Abhängigkeit von R ergibt sich der Wenzel-Kontaktwinkel Θ_w zu:

$$\cos \theta_w = R \cdot \cos \theta$$

Formel 2.18

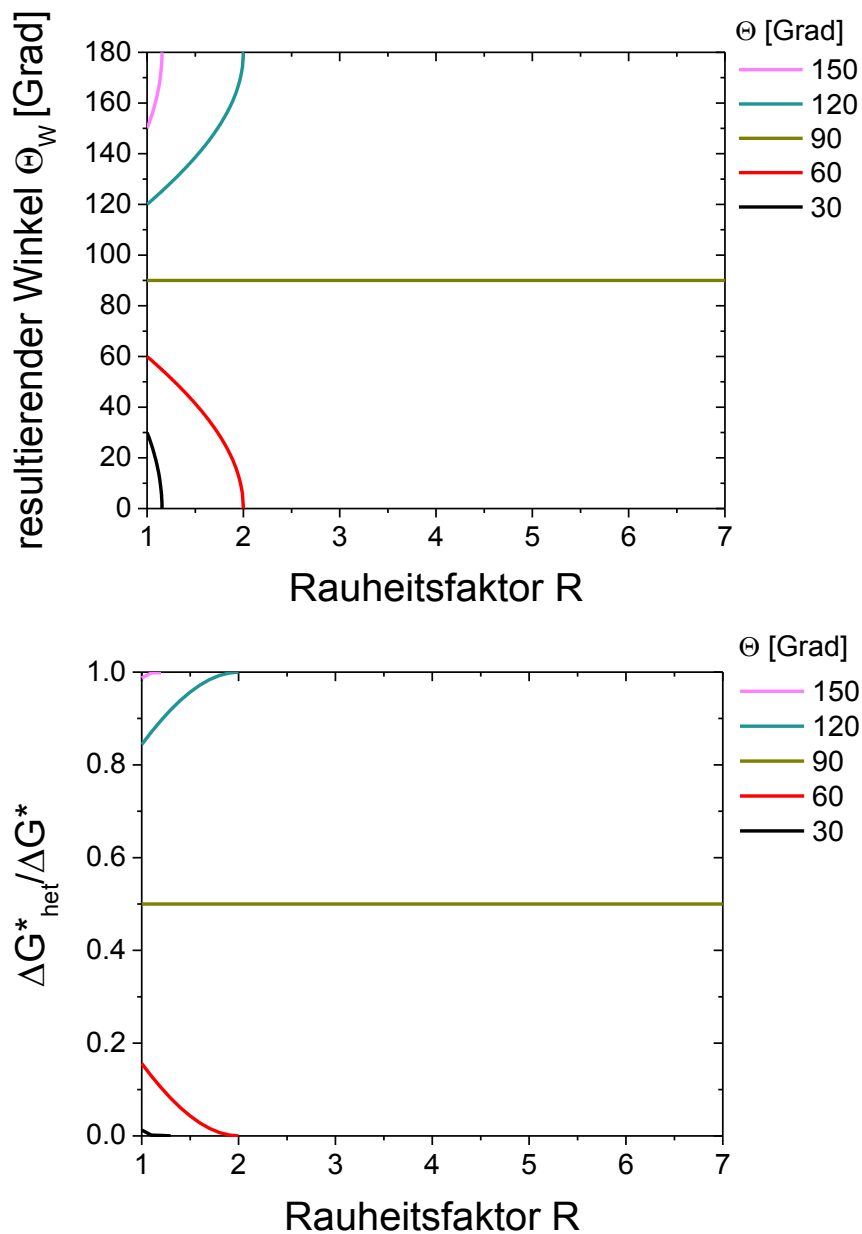


Abb. 2.7: Einfluss des Rauheitsfaktors R auf den resultierenden Kontaktwinkel Θ_w (oben) sowie das Verhältnis der Keimbildungsenergien $\Delta G^*_{het}/\Delta G^*$ (unten), dargestellt für verschiedene Kontaktwinkel Θ

2.1 Klassische Keimbildungstheorie

In der Abb. 2.7 ist der Einfluss von R auf den resultierenden Kontaktwinkel Θ_W sowie das Verhältnis der Keimbildungsenergien $\Delta G^*_{\text{het}}/\Delta G^*$ für verschiedene Kontaktwinkel Θ dargestellt. Bei einem R -Wert von eins entspricht der Kontaktwinkel nach Young dem Wenzel-Kontaktwinkel. Mit Zunahme von R kann der Wenzel-Kontaktwinkel Θ_W in Abhängigkeit des Kontaktwinkels Θ sowohl zu- als auch abnehmen. Entscheidend ist dafür der Kontaktwinkel Θ nach Young auf einer ideal glatten Oberfläche. Hat dieser Winkel einen Wert kleiner 90° , reduziert sich mit Zunahme des Rauheitsfaktors sowohl der Wenzel-Kontaktwinkel Θ_W als auch die heterogene Keimbildungsenergie. Im Gegensatz dazu erhöht ein Kontaktwinkel Θ größer 90° mit zunehmenden R -Werten den Wenzel-Kontaktwinkel Θ_W und die heterogene Keimbildungsenergie. Der Kontaktwinkel Θ von 90° stellt den Grenzfall dar, da dieser unabhängig von R ist und keine Änderung der heterogenen Keimbildungsenergie hervorruft.

Cassie-Baxter-Modell

Um den Einfluss der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung oder Porosität auf den Kontaktwinkel mit zu berücksichtigen, wird im Modell von Cassie und Baxter jedem Oberflächenanteil ein Kontaktwinkel Θ_n und ein Faktor f_n zugeordnet [80]. Daraus ergibt sich der allgemeine Zusammenhang:

$$\cos \theta_{CB} = f_1 \cdot \cos \theta_1 + f_2 \cdot \cos \theta_2 + \dots + f_n \cdot \cos \theta_n \quad \text{Formel 2.19}$$

Unter der Annahme der heterogenen Benetzung wird die Substratoberfläche nach Cassie und Baxter nur teilweise vom Keim bedeckt. Dabei entstehen unter dem Keim Hohlräume, die mit Gas gefüllt sind (siehe Abb. 2.8). Besteht das Substrat zusätzlich nur aus einem Material, kann die Formel 2.19 vereinfacht werden zu:

$$\cos \theta_{CB} = f_1 \cdot \cos \theta + f_2 \cdot \cos \theta_{\text{Gas}} \quad \text{Formel 2.20}$$

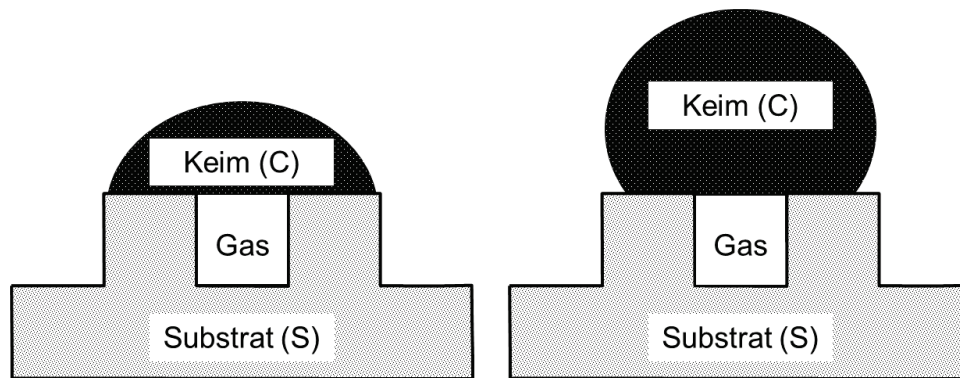


Abb. 2.8: Heterogener Kontakt zwischen Keim und Schmelze nach dem Cassie-Baxter-Modell für den benetzenden (links) bzw. nicht benetzenden Fall (rechts)

Dabei entspricht f_1 dem Oberflächenanteil zwischen Keim und Substrat sowie f_2 dem Oberflächenanteil zwischen Keim und Gas. Für den Kontaktwinkel θ_{CB} zwischen dem Keim und der Gasphase wird ein Wert von 180° angenommen. Da die Summe der Anteile aus f_1 und f_2 eins ergeben, kann die Cassie-Baxter Gleichung weiter vereinfacht werden zu:

$$\cos \theta_{CB} = -1 + f_1(\cos \theta + 1) \quad \text{Formel 2.21}$$

In der Abb. 2.9 ist der Einfluss des Anteils der Substratoberfläche f_1 auf den resultierenden Kontaktwinkel θ_{CB} sowie das Verhältnis der Keimbildungsenergien $\Delta G^*_{het}/\Delta G^*$ für verschiedene Kontaktwinkel θ dargestellt. Der Wert f_1 kann dabei zwischen null und eins variieren. Bei einem Wert von eins entspricht der Cassie-Baxter-Kontaktwinkel θ_{CB} dem Kontaktwinkel θ .

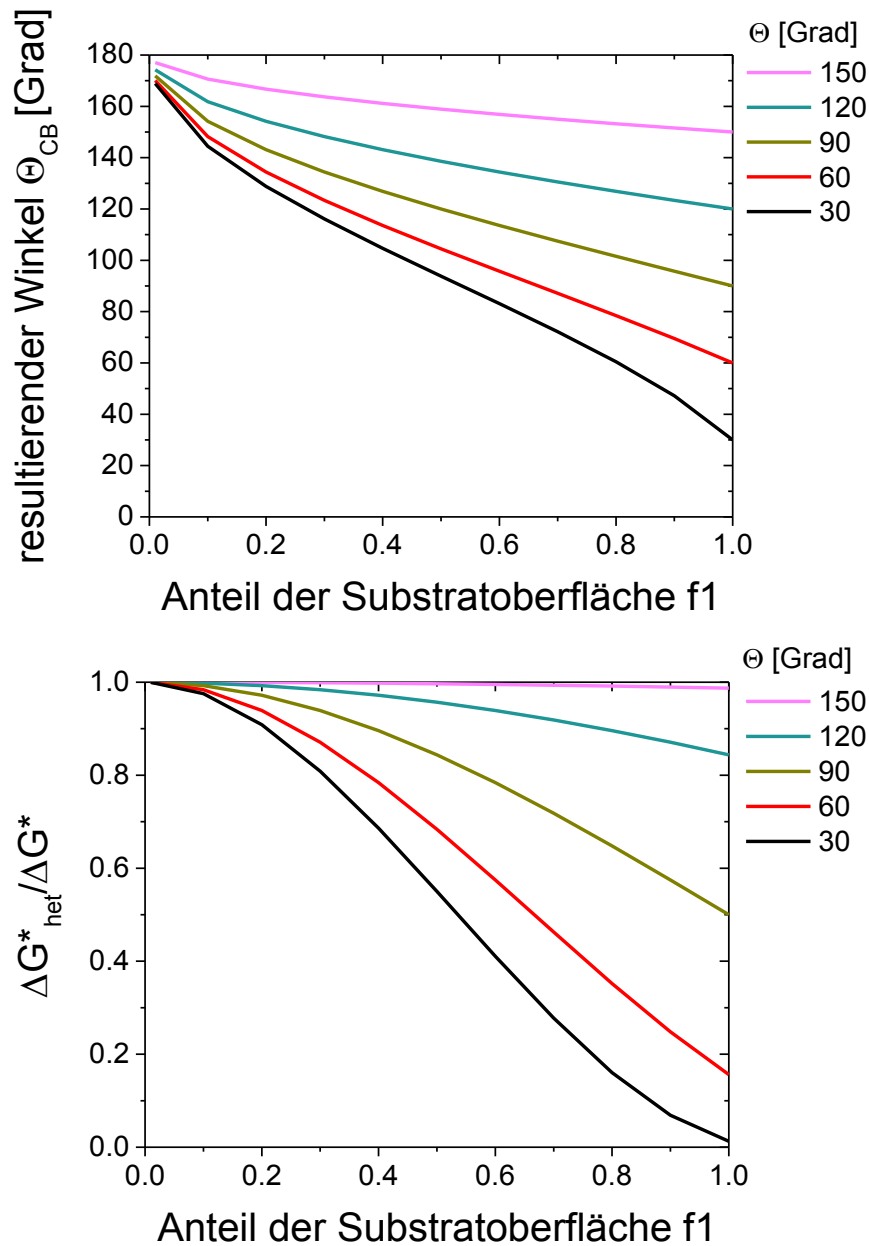


Abb. 2.9: Einfluss des Anteils der Substratoberfläche f_1 auf den resultierenden Kontaktwinkel Θ_{CB} (oben) sowie das Verhältnis der Keimbildungsenergien $\Delta G^*_{het}/\Delta G^*$ (unten), dargestellt für verschiedene Kontaktwinkel Θ

Eine Reduzierung des Anteils der Substratoberfläche zu Gunsten des Gasanteils führt unabhängig von Θ zu einem Anstieg von Θ_{CB} . Somit nimmt auch in allen Fällen die benötigte Keimbildungsenergie bei Abnahme des f_1 -Werts zu. „Liegt der Keim nur auf der Gasphase auf“ ($f_1=0$), ergibt sich in allen Fällen ein Kontaktwinkel von 180°

und die heterogene Keimbildungsenergie nimmt den Wert der homogenen Keimbildungsenergie an.

Fletcher-Modell

Mit Hilfe der Modelle von Wenzel und Cassie-Baxter kann der Einfluss der Oberflächenmorphologie auf den resultierenden Kontaktwinkel und die benötigte heterogene Keimbildungsenergie beschrieben werden. Eine weitere Einflussgröße auf ΔG_{het}^* ist die Partikelgröße.

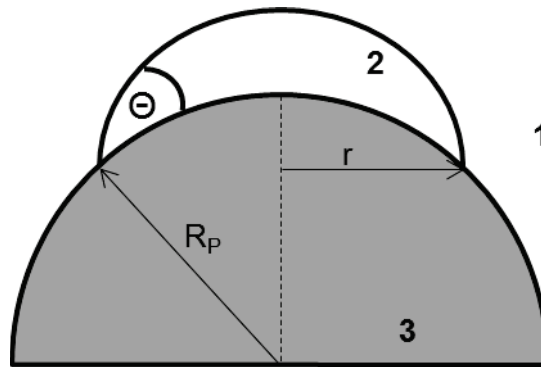


Abb. 2.10: Nukleation eines Keims (2) auf einem Partikel (3) mit dem Young Kontaktwinkel Θ umgeben von der flüssigen Phase (1) [60]

Fletcher [81] geht in seinem Modell nicht von einer ebenen Substratoberfläche aus, sondern beschreibt die Keimbildung auf einem sphärischen Partikel mit dem Radius R_P (siehe Abb. 2.10). Die resultierende kritische heterogene Keimbildungsenergie ΔG_{het}^* in Abhängigkeit des Kontaktwinkels Θ , dem Partikelradius R_P und dem kritischen Radius r^* ergibt sich nach [82] zu:

$$\Delta G_{\text{het}}^*(\theta) = \Delta G^*(r^*) \cdot f(m, x) \quad \text{Formel 2.22}$$

mit:

$$f(m, x) = 0,5 \left\{ 1 + \left(\frac{1 - mx}{g} \right)^3 + x^2 \left[2 - 3 \left(\frac{x - m}{g} \right) + \left(\frac{x - m}{g} \right)^3 \right] + 3mx^2 \left(\frac{x - m}{g} \right) - 1 \right\} \quad \text{Formel 2.23}$$

und:

$$m = \cos \theta \quad \text{Formel 2.24}$$

$$x = \frac{R_P}{r^*} \quad \text{Formel 2.25}$$

$$g = (1 + x^2 - 2mx)^{1/2} \quad \text{Formel 2.26}$$

Die Abhängigkeiten der heterogenen Keimbildungsenergie ΔG_{het}^* von dem Partikelradius und dem Kontaktwinkel θ sind in der Abb. 2.11 dargestellt. Darin wird deutlich, dass Partikel mit einem Radius von $R_P > 10r^*$ zu einer signifikanten Erniedrigung der kritischen heterogenen Keimbildungsenergie führen. Die größte Abnahme von ΔG_{het}^* generiert dabei der geringste Kontaktwinkel θ . Ist der Radius R_P kleiner als $10r^*$, nimmt ΔG_{het}^* zu. Für den Grenzfall $R_P = 0$ entspricht $\Delta G_{\text{het}}^* = \Delta G^*$.

Der Vergleich der drei Modelle (siehe Tab. 2.2) hat ergeben, dass die stärkste Reduzierung der heterogenen Keimbildungsenergie ΔG_{het}^* durch eine Erhöhung des Rauheitsfaktors R erzielt werden kann. Eine Zunahme des Partikelradius (Fletcher-Modell) kann im Vergleich zur Abnahme des Substratoberflächenanteils (Cassie-Baxter-Modell) die heterogene Keimbildungsenergie zwar minimieren, ΔG_{het}^* wird dabei aber nie null.

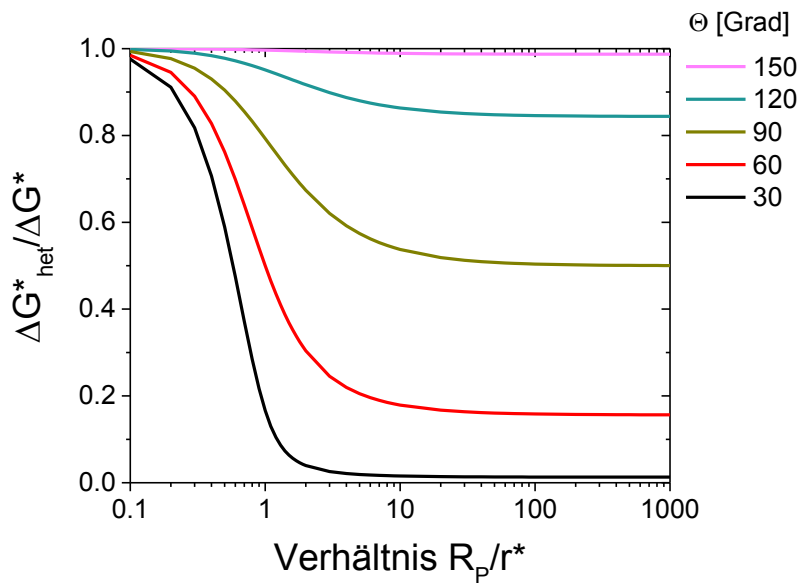


Abb. 2.11: Einfluss des Verhältnisses der Radien R_p/r^* auf das Verhältnis der Keimbildungsenergien $\Delta G^*_{het}/\Delta G^*$, dargestellt für verschiedene Kontaktwinkel Θ

Tab. 2.2: Einfluss des Kontaktwinkels Θ auf die heterogene Keimbildungsenergie ΔG^*_{het}

Modell	Variation der Einflussgröße	Einfluss auf heterogene Keimbildungsenergie ΔG^*_{het}
Wenzel	Zunahme des Rauheitsfaktors	↓↓
Fletcher	Zunahme des Partikelradius	↓
Cassie-Baxter	Abnahme des Anteils der Substratoberfläche	↑

Für die heterogene Keimbildungsrate $I_{ss,h\acute{e}t}$ kann der hergeleitete Ausdruck aus Formel 2.12 verwendet werden. Im Fall der heterogenen Keimbildung an Partikeln muss der Faktor ΔG^* durch das Produkt $\Delta G^* \cdot f(R_p, \Theta)$ ersetzt werden. Des Weiteren muss berücksichtigt werden, dass die Keimbildung lediglich an Fremdkeimbildnern und nicht mehr im gesamten Volumen stattfinden kann. Dadurch reduziert sich n_i um den Faktor Z ($0 < Z < 1$). Für den Fall der heterogenen Keimbildung auf den Fremdkeimbildnern ergibt sich $I_{ss,h\acute{e}t}$ somit zu:

$$\begin{aligned}
 & I_{SS,het}(T, R_P, \theta) \\
 &= \frac{8 \cdot n^{*2/3} \cdot k_B \cdot T \cdot Z \cdot n_i \cdot \Gamma_Z}{\pi \cdot a_0^3 \cdot \eta(T)} \\
 & \cdot e\left(-\frac{\Delta G^* f(R_P, \theta)}{k_B \cdot T}\right)
 \end{aligned}
 \tag{Formel 2.27}$$

und kann vereinfacht werden zu:

$$I_{SS,het}(T) = \frac{Z \cdot 10^{36}}{\eta(T)} \cdot e\left(-\frac{\Delta G^* f(R_P, \theta)}{k_B \cdot T}\right)
 \tag{Formel 2.28}$$

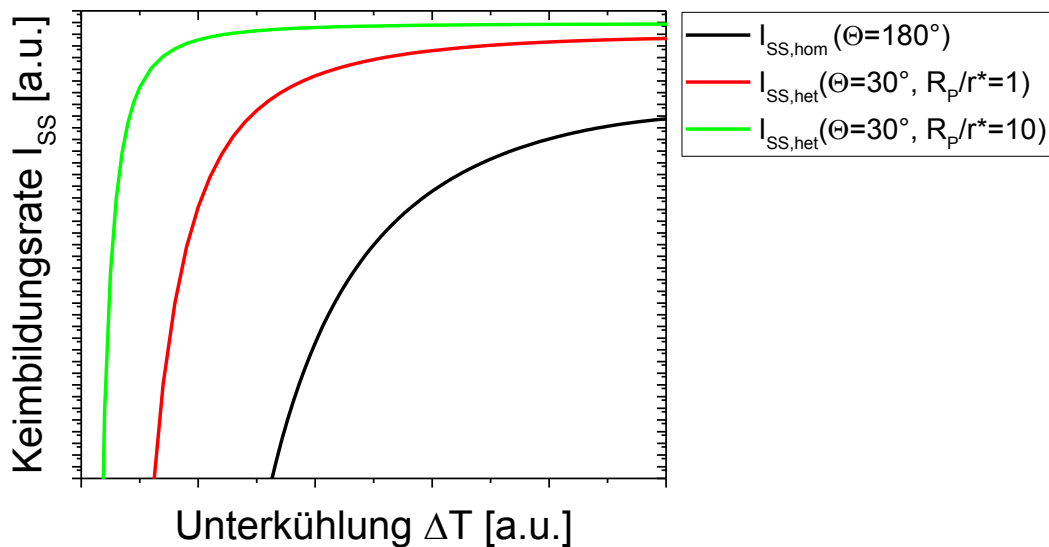


Abb. 2.12 Keimbildungsrate I_{ss} in Abhängigkeit des Kontaktwinkels und des Verhältnisses R/r^* für kleine ΔT , bei der die Temperaturabhängigkeit der Viskosität noch keine Rolle spielt

Da der Faktor $f(R_P, \Theta)$ in den Exponentialterm eingeht, wird die heterogene Keimbildungsrate signifikant von dem Kontaktwinkel und dem Verhältnis zwischen Partikelgröße R_P und kritischen Keimbildungsradius beeinflusst. Je geringer der Kontaktwin-

kel Θ und je größer das Verhältnis von R_P zu r^* , desto höher ist die heterogene Keimbildungsrate $I_{ss,het}$ (siehe Abb. 2.12). Dadurch resultiert bei der heterogenen Keimbildung eine höhere Anzahl an Keimen als bei der homogenen Keimbildung bei einer vergleichbaren Unterkühlung.

2.1.4 Grenzen der klassischen Keimbildungstheorie

Eine Schwäche der klassischen Keimbildungstheorie ist, dass für opake fest/flüssig Systeme der Kontaktwinkel Θ nach Young zwischen Keim und Substrat experimentell nicht direkt bestimmt werden kann. Allerdings kann aus der Young Gleichung (Formel 2.15) entnommen werden, dass ein kleiner Kontaktwinkel ($\Theta=0^\circ$; $\cos\Theta=1$) zu einer geringen Grenzflächenenergie γ_{CS} zwischen Keim und Substrat führt bzw. ein hoher Kontaktwinkel ($\Theta=180^\circ$, $\cos\Theta=-1$) diese erhöht (siehe Formel 2.29-Formel 2.31).

$$\gamma_{CS} = \gamma_{SL} - \gamma_{LC} \cos \theta \quad \text{Formel 2.29}$$

$$\theta \rightarrow 0^\circ: \cos\theta \rightarrow 1: \gamma_{CS} = \gamma_{SL} - \gamma_{LC} \quad \text{Formel 2.30}$$

$$\theta \rightarrow 180^\circ: \cos\theta \rightarrow -1: \gamma_{CS} = \gamma_{SL} + \gamma_{LC} \quad \text{Formel 2.31}$$

Mit Hilfe von Sessile Drop Versuchen (siehe Abschnitt 5.2.3), bei denen der Benetzungswinkel Θ_B eines Siliciumtropfens im Kontakt mit der Substratoberfläche charakterisiert wird (siehe Abb. 2.13), soll nun ein Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel und dem Benetzungswinkel hergestellt werden.

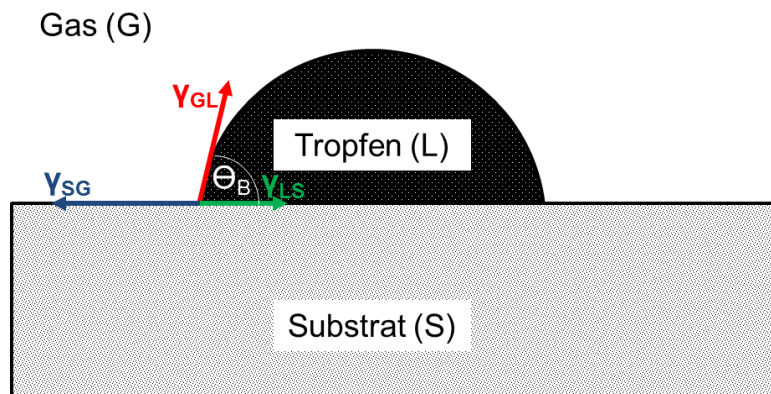


Abb. 2.13: Ausprägung des Benetzungswinkels Θ_B für einen Tropfen (L) auf einem planaren Substrat nach der Young-Gleichung bei der Sessile Drop Methode

Dabei entspricht γ_{LS} , γ_{SG} sowie γ_{GL} den Grenzflächenenergien zwischen der flüssigen Phase und dem Substrat, dem Substrat und der Gasphase sowie der Gasphase und der flüssigen Phase. Stellt sich zwischen den drei Grenzflächenenergien ein Gleichgewicht ein, kann der Benetzungswinkel nach der Young Gleichung ermittelt werden zu:

$$\cos \theta_B = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{LS}}{\gamma_{GL}} \quad \text{Formel 2.32}$$

Da lediglich die Grenzflächenenergie zwischen der Schmelze und dem Substrat sowohl den Benetzungs- als auch den Kontaktwinkel beeinflusst, wird die Formel 2.32 nach γ_{LS} aufgelöst (siehe Formel 2.33) und anschließend in die Formel 2.29 eingesetzt. In Abhängigkeit des Benetzungswinkels ergeben sich daraus folgende Zusammenhänge:

$$\gamma_{LS} = \gamma_{SG} - \gamma_{GL} \cos \theta_B \quad \text{Formel 2.33}$$

$$\gamma_{CS} = (\gamma_{SG} - \gamma_{GL} \cos \theta_B) - \gamma_{LC} \cos \theta \quad \text{Formel 2.34}$$

$$\theta_B \rightarrow 0^\circ: \cos\theta_B \rightarrow 1:$$

Formel 2.35

$$\gamma_{CS} = (\gamma_{SG} - \gamma_{GL}) - \gamma_{LC} \cos \theta$$

$$\theta_B \rightarrow 180^\circ: \cos\theta_B \rightarrow -1:$$

Formel 2.36

$$\gamma_{CS} = (\gamma_{SG} + \gamma_{GL}) - \gamma_{LC} \cos \theta$$

Durch Einsetzen eines Benetzungswinkels Θ_B von kleiner 90° erniedrigt sich die Grenzflächenenergie γ_{CS} , was nach der Formel 2.30 zu einem reduzierten Kontaktwinkel führt. Dabei benetzt der Keim das Substrat. Im Gegensatz erhöht ein Benetzungswinkel Θ_B von größer 90° die Grenzflächenenergie γ_{CS} , wodurch nach der Formel 2.31 ein erhöhter Kontaktwinkel resultiert. In diesem Fall wird das Substrat vom Keim nicht benetzt. Die Bestimmung des Benetzungswinkels mit Hilfe der Sessile Drop Methode ist daher eine sinnvolle Methode, um die Tendenz des Kontaktwinkels zwischen Keim und Substrat vorherzusagen.

Ein weiteres Problem der klassischen Keimbildungstheorie ist die Annahme, dass die Keimbildung bei einer konstanten Unterkühlung stattfindet. Die Unterkühlung hängt aber von der außen aufgeprägten Kühlrate ab. Der Einfluss der Kühlrate auf die Keimbildungsrate wurde erstmals von Fisher [83] beschrieben. Er untersuchte den Fall, bei denen nichtwachstumsfähige Embryonen durch eine Absenkung der Temperatur den kritischen Keimradius überschritten und dadurch wachstumsfähig wurden. Dabei stellte er eine signifikant erhöhte Keimbildungsrate fest, welche nach der klassischen Keimbildungstheorie bei dieser Temperatur vernachlässigbar klein wäre. Somit konnte Fisher in seinem athermischen Keimbildungsmodell zeigen, dass die Keimbildung von der Kühlrate beeinflusst wird.

In der Abb. 2.14 sind die Temperatur-Zeit-Verläufe für zwei Kühlraten veranschaulicht. Zunächst wird beim Unterschreiten von T_M die Schmelze unterkühlt und es bilden sich statistisch erste Keime. Beim Erreichen der Temperatur T_1 (rote Kurve) bzw. T_2 (blaue Kurve) entstehen so viele Keime, dass die Freisetzung der Schmelzwärme wieder zu einem Anstieg der Temperatur führt. Diese Wärmeabgabe wird als Rekaleszenz bezeichnet. Die Temperaturdifferenz zwischen dem Minimum (T_1 oder T_2)

und T_M entspricht der Unterkühlung ΔT . In der anschließenden Plateauphase kristallisiert die Restschmelze unter gleichgewichtsnahen Bedingungen aus. Mit steigender Unterkühlung ΔT wird der Anteil der Plateauphase kürzer.

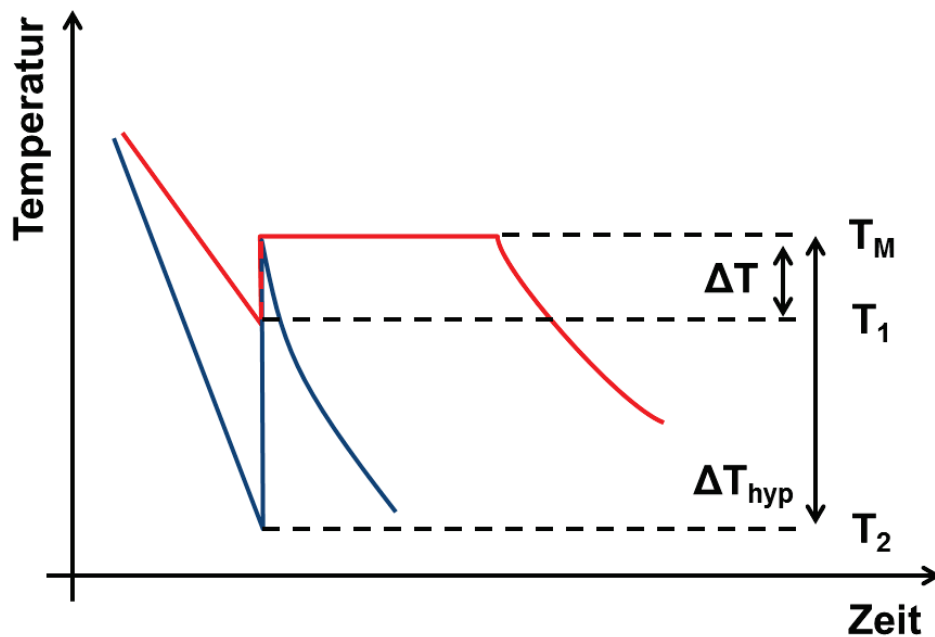


Abb. 2.14: Temperatur-Zeit-Verlauf bei der Erstarrung von unterkühlten Proben. Die rote Kurve wird bis auf die Temperatur T_1 abgekühlt, die blaue bis auf die Temperatur T_2

2.2 Initiales Kornwachstum

Bisher ist bekannt, dass die Keimbildungsenergie durch Anwesenheit einer Grenzfläche reduziert werden kann. Bei der gerichteten Erstarrung entspricht der Kieselglas-tiegel dieser Grenzfläche, wobei die heterogene Keimbildung am Tiegelboden beginnt, da dieser Bereich auf Grund der axialen Wärmeabfuhr am stärksten unterkühlt ist. Im folgenden Abschnitt soll das Wachstum der Keime entlang der größten Unterkühlung, also parallel zum Tiegelboden nach der Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow-Gleichung betrachtet werden. Des Weiteren wird der Wachstumsmechanismus von Dendriten beschrieben.

2.2.1 Grundlagen der Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow-Gleichung

Bereits während des Keimbildungsprozesses beginnen die ersten Keime zu wachsen. Beschrieben werden kann dieser Vorgang mit Hilfe der Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow-Gleichung, kurz JMAK-Gleichung [84, 85, 86]. Unter der Annahme von sphärischen Keimen gibt sie die Änderung des Phasenanteils von flüssig nach fest in Abhängigkeit der Zeit t bei einer konstanten Unterkühlung ΔT und einer konstanten Wachstumsgeschwindigkeit v_G an. Der Verlauf des festen Phasenanteils X_F in Abhängigkeit der Zeit t kann dabei durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$X_F = 1 - e^{(-B \cdot t^n)} \quad \text{Formel 2.37}$$

mit:

$$B = \frac{v_G^2 \cdot I_{SS,het}}{3A_0} \quad \text{Formel 2.38}$$

$$v_G = C \cdot \Delta T \quad \text{Formel 2.39}$$

Begrenzt wird das Wachstum durch die zur Verfügung stehende Fläche des Tiegelbodens A_0 . In der Gleichung wird ebenfalls berücksichtigt, dass die Keimbildungs- und Wachstumsprozesse lediglich an den Stellen des Tiegelbodens ablaufen können, an denen noch flüssige Phase vorliegt. Der Exponent n aus der Formel 2.37 entspricht dem Avrami-Exponenten, der die Anzahl der Dimensionen, unter der die Keimbildung stattfindet, beschreibt. Dieser sollte daher immer Werte einer ganzen Zahl annehmen. Bei einem dreidimensionalen Umwandlungsprozess der flüssigen in eine feste Phase wird ein Avrami-Exponent von $n=4$ angenommen. Da es sich bei dem initialen Keimbildungs- und Wachstumsprozess allerdings nur um einen zweidimensionalen Prozess handelt, beträgt $n=3$ [87]. Dabei ergibt sich die in Abb. 2.15 dargestellte „Schwanenhalsfunktion“:

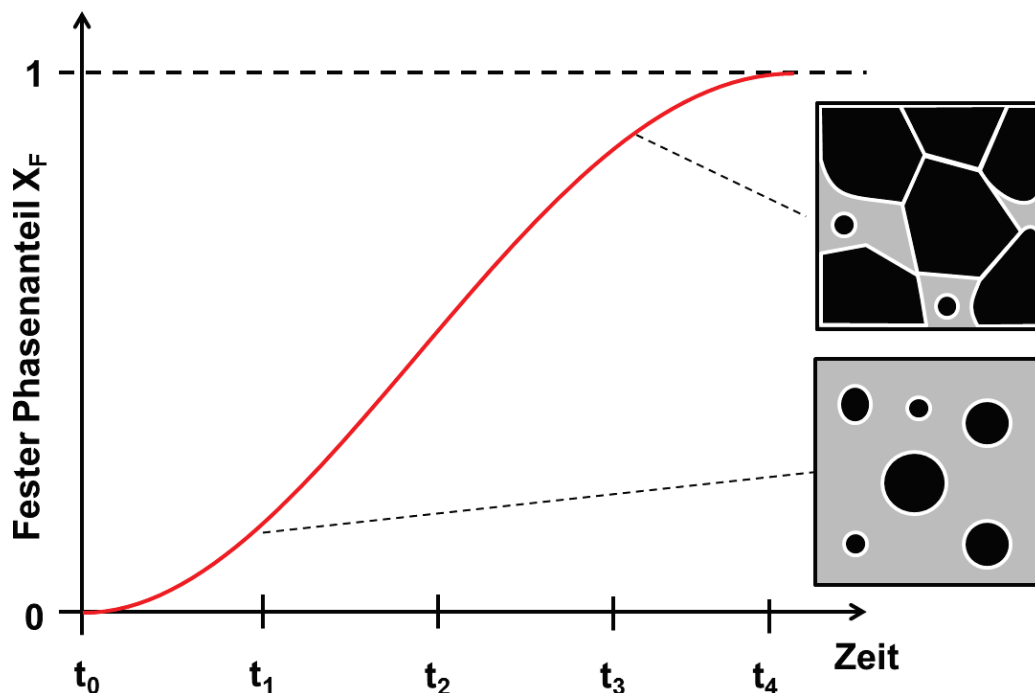


Abb. 2.15: Verlauf des Phasenanteils X_F über die Zeit t nach der JMAK-Gleichung: Zum Zeitpunkt t_1 sind die wachsenden Körner noch vollständig von der flüssigen Phase umgeben, während zum Zeitpunkt t_3 die Körner bereits zusammenstoßen. Die flüssige Phase ist hellgrau, der feste Phasenanteil schwarz und die Korngrenzen weiß dargestellt.

Zum Zeitpunkt t_0 ist der Tiegelboden komplett mit der flüssigen Phase bedeckt. Anschließend beginnt der Keimbildungsprozess und der feste Phasenanteil X_F nimmt mit der Zeit t zu. Begründet wird dieses Verhalten durch die Erhöhung der Anzahl wachstumsfähiger Keime. Der maximale Anstieg der Funktion $X_F(t)$ wird zum Zeitpunkt t_2 erreicht. Anschließend nimmt der Anstieg wieder ab, da immer mehr Körner zusammenstoßen und der Anteil der flüssigen Phase zu Gunsten der festen sukzessive abnimmt. Der Zeitpunkt t_4 beschreibt den Moment, bei dem der gesamte Tiegelboden mit der festen Phase bedeckt und die Bildung der initialen Gefügestruktur abgeschlossen ist. Wie die JMAK-Gleichung zeigt, wird das initiale Gefüge nicht nur von der Keimbildungsrate, sondern auch von der Wachstumsgeschwindigkeit der Keime beeinflusst. Dabei erhöht sich mit steigender Unterkühlung sowohl die Keimbildungsrate als auch die Wachstumsgeschwindigkeit der Keime.

2.2.2 Wachstumsmechanismus von Dendriten

Das Wachstum von Dendriten setzt eine Instabilität an der Grenzfläche zwischen dem Keim und der umgebenen Schmelze voraus. Diese entsteht beispielsweise dann, wenn die latente Wärme nicht über die feste, sondern über die flüssige Phase abgeführt wird. Erforderlich ist dabei ein negativer Temperaturgradient an der Grenzfläche, wobei die Schmelze eine geringere Temperatur aufweist als der Keim [88]. Bei Silicium verändert sich dabei die Morphologie der Phasengrenze von einer ebenen zu einer facettierten, sogenannten Zick-Zack-Form [89, 90]. Begrenzt wird diese durch atomar glatte $\{111\}$ -Ebenen, an denen sich parallele $\Sigma 3$ Korngrenzen, sogenannten Zwillingskorngrenzen, ausbilden können (siehe Abb. 2.16). Nach dem Modell von Fujiwara [91] lagert sich dafür zunächst eine Atomlage (blau Schicht in Abb. 2.16b) mit einer $\Sigma 3$ Korngrenzbeziehung an einer $\{111\}$ -Ebene an. Dabei entsteht die erste Zwillingskorngrenze. Anschließend wachsen die $\{111\}$ -Ebenen kontinuierlich weiter (Abb. 2.16c) und bilden dadurch eine zweite Zwillingskorngrenze, die parallel zur ersten verläuft (Abb. 2.16d).

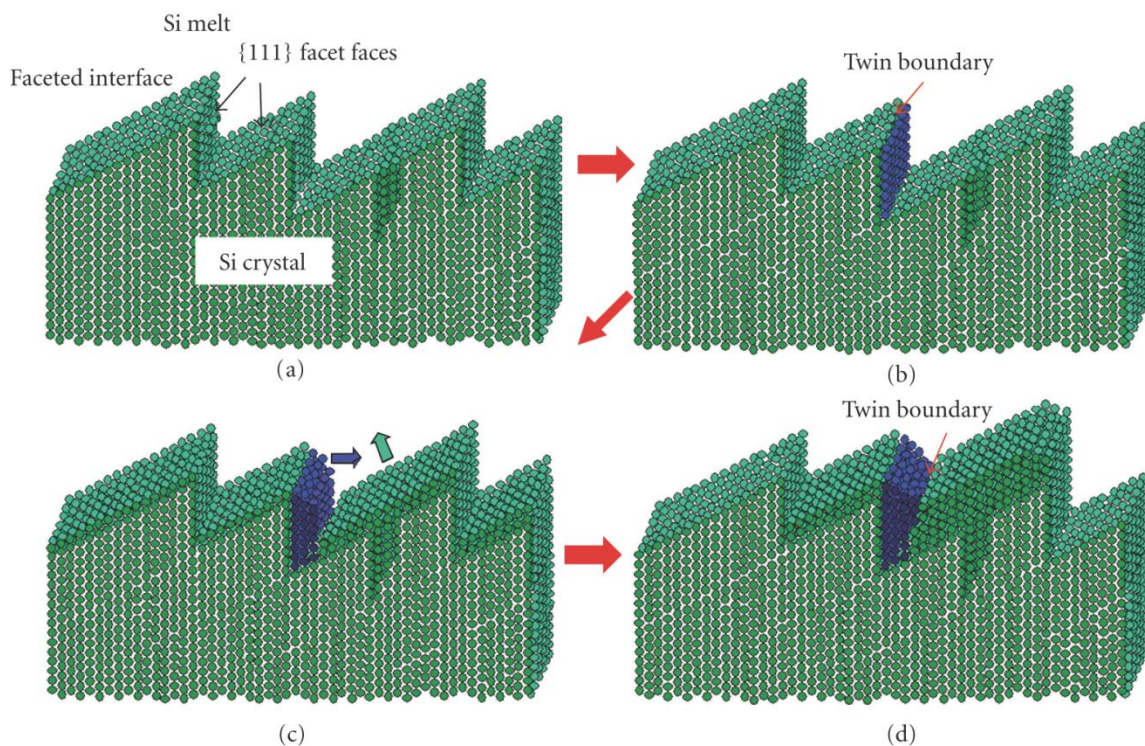


Abb. 2.16: Modell zur Bildung paralleler Zwillinge an der Phasengrenze fest/flüssig während des Kornwachstums nach Fujiwara [91]

Ist die Unterkühlung ΔT vor der Phasengrenze größer als 10K [31], kann der Dendrit ausgehend von den parallelen Zwillingen in die Schmelze hineinwachsen. Siliciumdendriten wachsen dabei bevorzugt entlang der $\langle 110 \rangle$ - oder $\langle 112 \rangle$ - Richtung [92]. Das ausführliche Wachstumsmodell der Dendriten in Silicium ist in [93, 94] beschrieben.

2.3 Haupteinflussfaktoren zur Variation der initialen Gefügestruktur

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass die Ausbildung der initialen Gefügestruktur im Wesentlichen durch die Keimbildungsrate und die Wachstumsgeschwindigkeit beeinflusst werden kann. Diese wiederum hängen sowohl von der Keimbildungsenergie als auch von der Unterkühlung ab. Zur Erhöhung der Keimbildungsrate kann aus theoretischer Sicht die Keimbildungsenergie reduziert werden. Dies wird beispielsweise durch Minimierung der Grenzflächenenergie zwischen Keim und Tiegelboden erreicht. Des Weiteren führen eine Erhöhung der Oberflächenrauheit, des Partikelradius, auf dem der Ankeimprozess stattfindet als auch die Minimierung des Gasraumanteils unter dem Keim zu einer verringerten Keimbildungsenergie. Die Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit erfolgt durch ansteigende Unterkühlungen, welche wiederum durch höhere Abkühlraten eingestellt werden.

In Abhängigkeit der Keimbildungsrate bzw. der Wachstumsgeschwindigkeit können somit theoretisch verschiedene initiale Gefügestrukturen eingestellt werden. Die Extrema, welche bei der gerichteten Erstarrung von mc-Si auftreten können, sind schematisch in der Abb. 2.17 dargestellt. Dabei nehmen bei einer Erhöhung der Keimbildungsrate die Korngröße ab bzw. die Kornanzahl zu. Gleichzeitig erhöht sich die Anzahl der Korngrenzen (siehe Abb. 2.17 oben). Das Wachstum von Dendriten tritt dagegen bei einer höheren Unterkühlung auf, die wiederum durch eine zunehmende Kühlrate hervorgerufen wird.

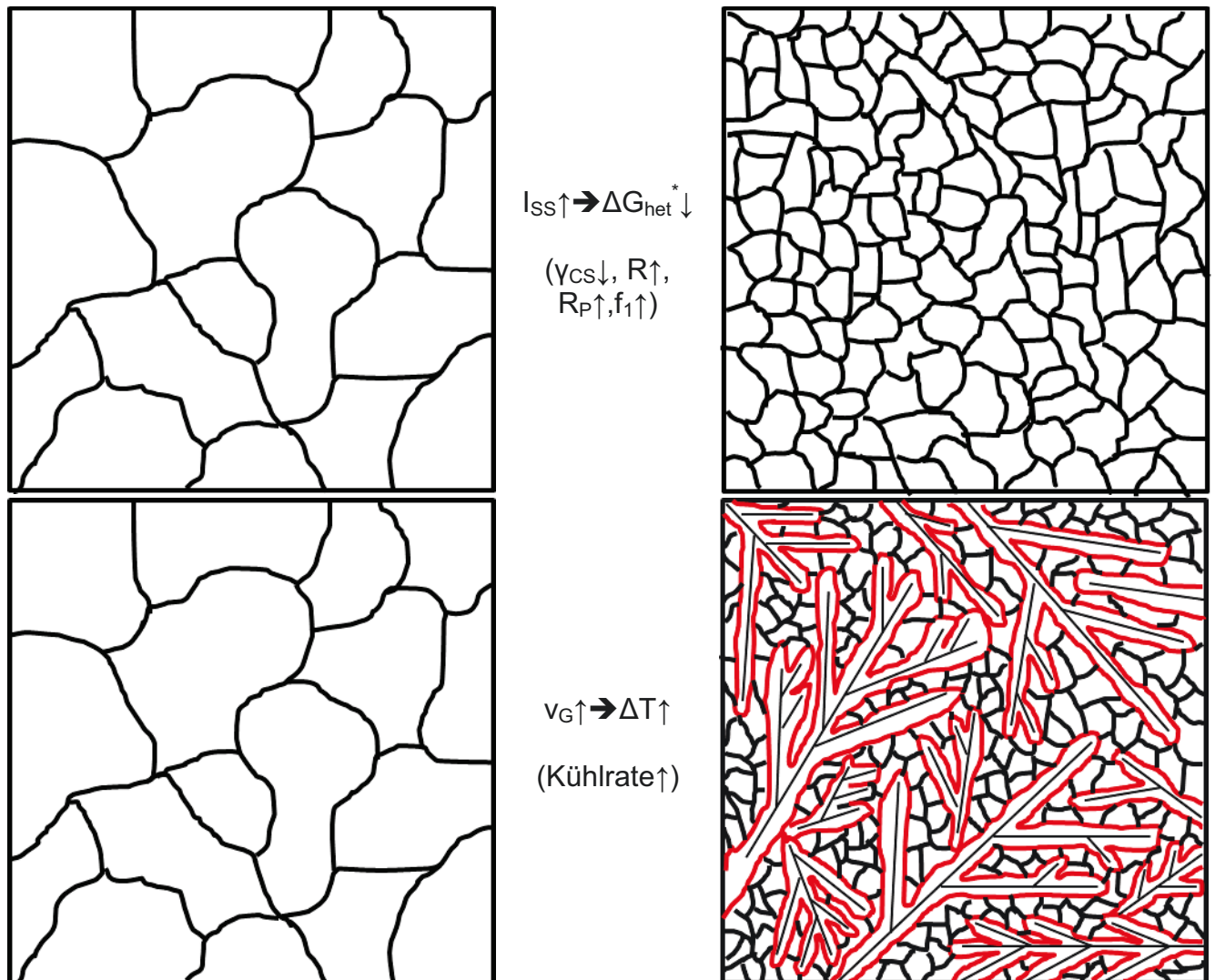


Abb. 2.17: Beeinflussung der initialen Gefügestruktur; oben: Erhöhung der Keimbildungsrate durch Reduzierung der Keimbildungsenergie führt zu einem feinkörnigeren Gefüge; unten: Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit bei erhöhter Unterkühlung führt zum Wachstum von Dendriten (rot)

3 Experimentelle Methodik 1

In diesem Kapitel werden die Kristallisationsanlage als auch der verwendete Referenzkristallisationsprozess zur Herstellung von HPM-Si (Abschnitt 3.1) beschrieben. Des Weiteren werden die Probenpräparation sowie die verwendeten Methoden für die Charakterisierung der Gefügestruktur (Abschnitt 3.2) ausführlich erläutert.

3.1 Kristallisation

In dieser Arbeit wurden Kristallisationsexperimente in einer G1 Kristallisationsanlage durchgeführt. Die gezüchteten Siliciumkristalle mit den Abmaßen von $220 \times 220 \times 130 \text{ mm}^3$ (Länge x Breite x Höhe) weisen ein Gewicht von 14,5kg auf. Diese Kristalldimension erlaubt es, eine quadratische Säule mit den Abmaßen von $156 \times 156 \times 130 \text{ mm}^3$ zu präparieren, welche zu Wafern und anschließend zu Solarzellen weiter verarbeitet werden kann. Dies ermöglicht die direkte Korrelation zwischen den verwendeten Prozessparametern, der daraus resultierenden Gefügestruktur und dem damit verbundenen Solarzellenwirkungsgrad.

3.1.1 Aufbau der Kristallisationsanlage

Die eingesetzte Kristallisationsanlage, in der Kristalle nach dem Vertical Gradient Freeze-Verfahrens (VGF-Verfahren) erstarrt werden, ist in der Abb. 3.1 dargestellt. Auf der linken Seite ist ein Foto und auf der rechten Seite der schematische Innenaufbau zu sehen. Die Anlage besteht aus einem Vakuumkessel mit einem Volumen von $1,2 \text{ m}^3$, in der sich die sogenannte Graphitbox befindet. In dieser ist ein Heizsystem angeordnet, welches sich aus einem Decken-, drei Seiten- und einem Bodenheizer zusammensetzt. Alle Heizelemente bestehen ebenfalls aus Graphit und sind widerstandsbeheizt. Die Leistungsversorgung der Heizer erfolgt über Wechselstrom bei einer Frequenz von 50 Hz. Die Heizer können dabei sowohl leistungs- als auch temperaturgeregelt betrieben werden. Für die Temperaturregelung befindet sich in unmittelbarer Nähe eines jeden Heizers jeweils ein Doppelthermoelement des Typs C (Wolfram-5%Rhenium/Wolfram-25%Rhenium).

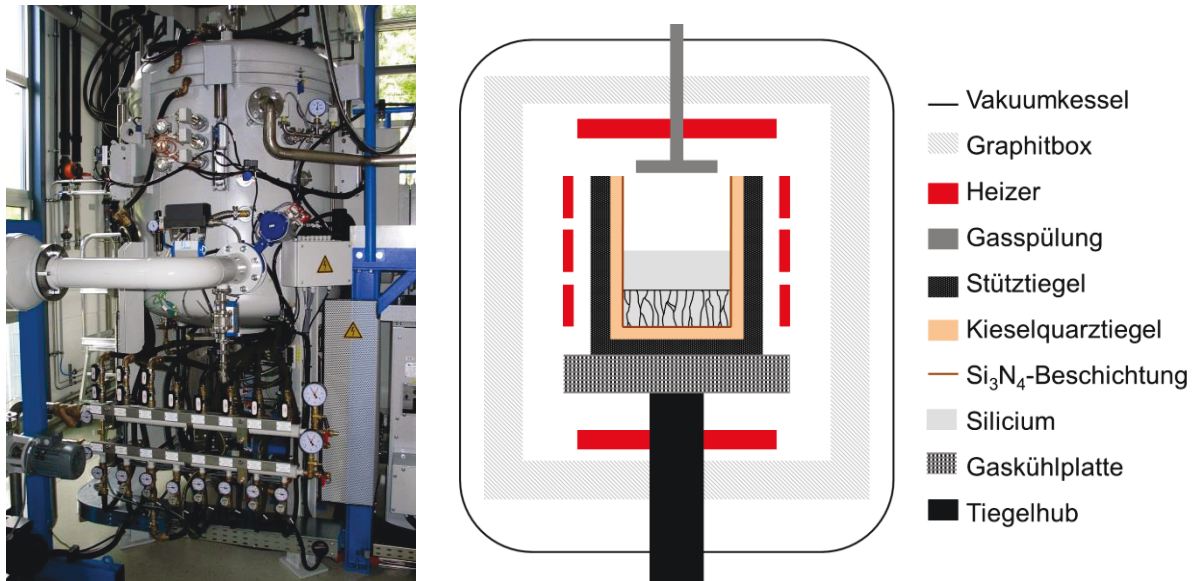


Abb. 3.1: Foto der VGF Kristallisationsanlage für die gerichtete Erstarrung von multi-kristallinen Kristallen im G1 Maßstab (links) und schematische Zeichnung des Innenaufbaus (rechts)

Im Zentrum des Heizersystems ist der Schmelztiegel aus Kieselglas positioniert, dessen Innenboden auf einer horizontalen Ebene mit dem unteren Seitenheizer angeordnet ist. Ein Stütztiegel aus Graphit verhindert die Verformung des Schmelztiegels bei Temperaturen über 1000°C . Der Boden des Stütztiegels steht auf einer Graphitplatte, durch deren Zentrum Kanäle verlaufen. Diese werden mit einem Argongas durchströmt, wodurch die Wärmeabfuhr über den Tiegelboden gezielt gesteuert wird. Für die Bestimmung der Wärmeabfuhr befindet sich unterhalb des Tiegelbodens ein weiteres Thermoelement des Typs C, welches den Temperaturverlauf detektiert. In dieser Arbeit wurde bewusst der Argon-Gasstrom durch die Kühlplatte variiert, um die Abkühlrate und damit die Unterkühlung bei der initialen Keimbildung zu beeinflussen.

Um den Verunreinigungseintrag aus der Gasphase in die Schmelze bzw. den Kristall zu reduzieren, befindet sich oberhalb des Tiegels eine Gasspülplatte, welche einen gezielten Argongasstrom auf die Schmelzoberfläche leitet. Durch Variation der Spülgasmenge und des Abstandes zur Schmelzoberfläche kann sowohl der Abtransport von Verunreinigungen über die Gasphase als auch die Schmelzkonvektion gesteuert

werden. Eine ausführliche Beschreibung zur Wirkung der Gasspülplatte findet sich in [95, 96].

3.1.2 Variation der Lorentzkraftdichte zur Beeinflussung der Schmelzkonvektion

Eine Möglichkeit zur gezielten Beeinflussung der initialen Gefügestruktur ergibt sich über die Variation der Unterkühlung (siehe Abschnitt 2.3), welche wiederum von der Kühlrate abhängt. Die Kühlrate ist dabei eine Funktion des Wärme- und Stofftransports in der Schmelze, welche unter anderem durch eine Lorentzkraftdichte F_L charakterisiert wird. Befindet sich eine elektrisch leitfähige Schmelze in einem elektromagnetischen Feld, wirkt F_L auf die Schmelze und variiert die Schmelzströmung und den axialen Temperaturgradienten. Die Lorentzkraftdichte ist somit ein Parameter, welcher die Unterkühlung und damit die initiale Gefügestruktur beeinflusst.

Zur Dämpfung oder zur Einstellung einer laminaren Schmelzströmung werden beispielsweise statische Magnetfelder verwendet [97]. Eine zusätzlich erzwungene Schmelzkonvektion erzielen dagegen zeitabhängige Magnetfelder wie sogenannte Rotating Magnetic Fields (RMF) oder Traveling Magnetic Fields (TMF) [98]. Dadurch kann die Strömung in der Schmelze signifikant beeinflusst und z. B. durch die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit die Bildung von Ausscheidungen auf Grund der erhöhten Schmelzdurchmischung verhindert werden. Erzeugt werden elektromagnetische Felder entweder durch Elektromagnete, die sich außerhalb der Anlage befinden, oder durch Spulen, welche beispielsweise direkt im Ofen als Heizermagnetmodule [99] angeordnet sind. Auf Grund der positiven Wirkung der zeitabhängigen Magnetfelder auf die Reduktion der Ausscheidungsbildung und damit auf die Ausbeutesteigerung bei der gerichteten Erstarrung von mc-Si sind diese heute in der industriellen Produktion weit verbreitet, um den konvektiven Wärmetransport in der Schmelze zu steuern.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Kristallisationsanlage werden die elektromagnetischen Felder durch die drei umlaufenden Seitenheizer generiert. Die Maximalleistung jedes Heizers beträgt 15kW bei einem Maximalstrom von 600A. Werden alle drei Seitenheizer in Phase bei maximaler Leistung betrieben, wirkt auf die Schmelze

die größte Lorentzkraftdichte. Über die Phasenverschiebung an den Seitenheizern in Schritten von 60° und deren Vielfachen erfolgt die Variation von F_L [100]. Da der Einfluss der Phasenverschiebung auf die Lorentzkraftdichte sowie deren Richtung in der Vollschnelze nicht experimentell ermittelt werden konnte, wurden am Fraunhofer IISB in Erlangen numerische Berechnungen durchgeführt.

Numerische Berechnungen der Lorentzkraftdichte

Für die Berechnung der elektromagnetischen Felder und die Bestimmung der Lorentzkraftdichte wurde das Programm GetDP verwendet [101, 102]. Das globale dreidimensionale Modell beinhaltet alle gut elektrisch leitfähigen Bauteile in der Kristallisationsanlage. Dazu zählen die Schmelze und die drei Seitenheizer als auch der Deckenheizer inklusive der Heizeranschlüsse. Der Bodenheizer wird nicht mit berücksichtigt, da dessen Leistung von 1kW bei einer Entfernung zur Schmelze von ca. 1m nicht ausreicht, um eine Lorentzkraft zu erzeugen, die die Konvektion beeinflusst. Der Autoklav selbst wird ebenfalls nicht mit berücksichtigt, da er geerdet ist und daher keinen Einfluss auf die Konvektion nimmt.

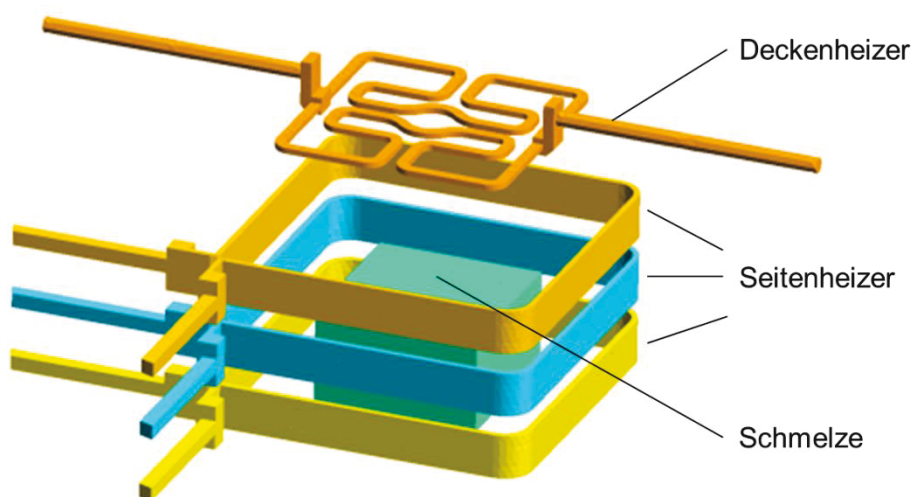


Abb. 3.2: Globales dreidimensionales Modell der leitfähigen Ofenteile für die Bestimmung der Lorentzkraftdichte im Programm GetDP

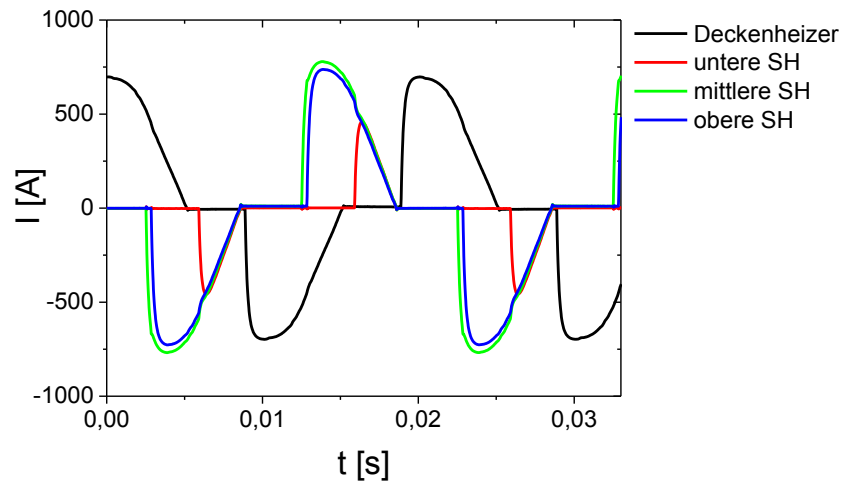
Zur Bestimmung der Lorentzkraftdichte in der Schmelze wurde zunächst der Stromverlauf in Abhängigkeit der Phasenverschiebung an den drei Seitenheizern sowie

dem Deckenheizer mit Hilfe von Rogowskispulen [103] aufgenommen. Die Phasenlage am unteren Seitenheizer stellt die Referenzphase dar. Die Phasenverschiebung vom unteren Seitenheizer zum Deckenheizer beträgt 120° . Diese wurde nicht verändert. Die Heizerleistung, die über eine Phasenanschnittsteuerung eingestellt wurde, blieb ebenfalls konstant. Die Variation der Lorentzkraftdichte erfolgte durch Phasenverschiebung an den mittleren und oberen Seitenheizern. Die Stromverläufe der einzelnen Heizer sind links in der Abb. 3.3 dargestellt. Nach der Lösung der Induktionsgleichung im GetDP-Modell konnte daraus die zeitlich gemittelte Lorentzkraftdichte ermittelt werden (siehe Abb. 3.3 rechts).

Die größte Lorentzkraftdichte von über 80Nm^{-3} wird bei einer Phasenverschiebung von 0° an den mittleren und oberen Seitenheizern generiert. Mit Zunahme der Phasenverschiebung nimmt die erzeugte Lorentzkraftdichte ab. Eine Phasenverschiebung von 180° am mittleren Seitenheizer führt zu der kleinsten maximalen Lorentzkraftdichte von ca. 11Nm^{-3} . Die Stromverläufe am mittleren und oberen Seitenheizer verlaufen bei vergleichbarer Leistung vollständig gegenläufig und liefern somit keinen Beitrag zur Lorentzkraftdichte.

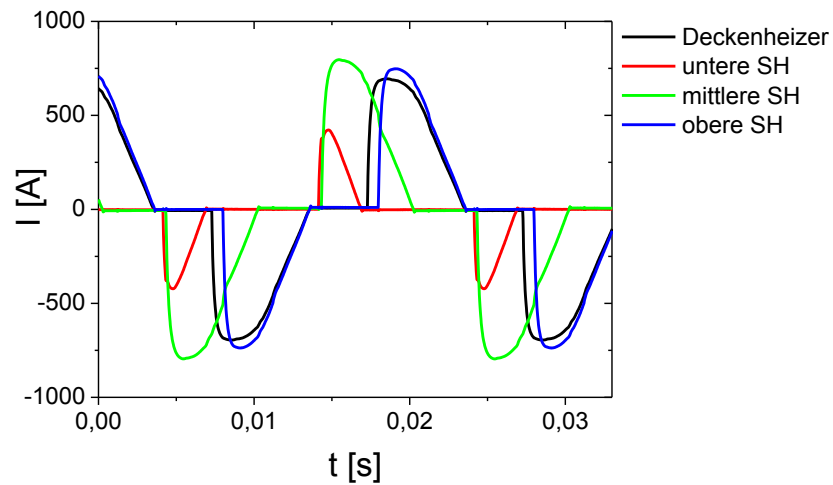
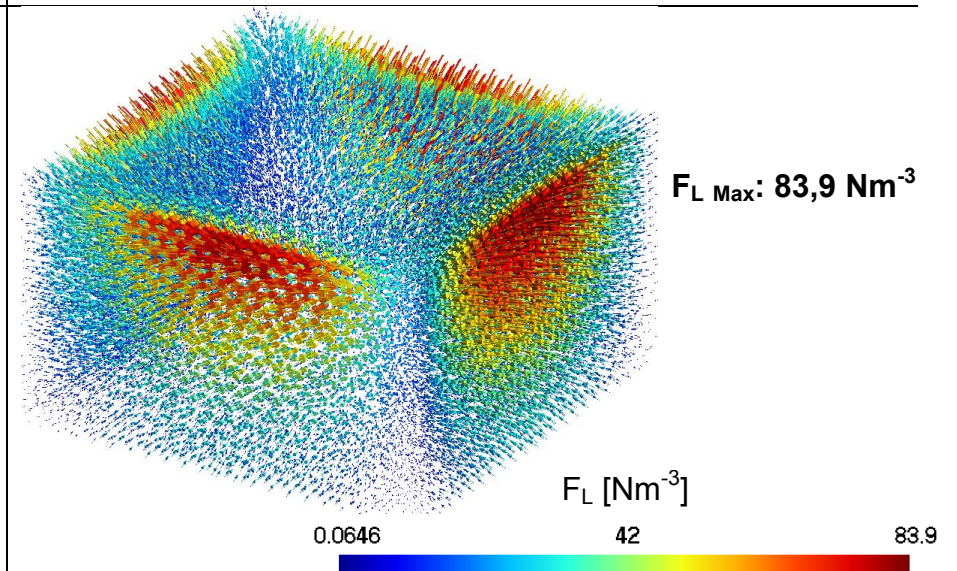
Einen Einfluss der Phasenverschiebung auf die Richtung der Lorentzkraft konnte nicht beobachtet werden. Während auf halber Schmelzhöhe die Kraft immer horizontal in Richtung des Schmelzzentrums ausgerichtet ist, wird im oberen Schmelzbereich eine abwärts gerichtete Kraft, ebenfalls in Richtung des Schmelzzentrums, beobachtet. Allerdings verschiebt sich das Maximum der Lorentzkraftdichte. Während bei einer Phasenverschiebung von 0° , 60° und 120° die maximale Lorentzkraft im oberen Schmelzbereich wirkt, tritt das Maximum bei einer Phasenverschiebung von 180° im unteren Bereich der Schmelze auf. Die Lorentzkraftdichte von ca. 10Nm^{-3} in diesem Bereich ist aber bei allen vier eingestellten Phasenverschiebungen vergleichbar.

Stromverlauf am Deckenheizer sowie an den drei Seitenheizern

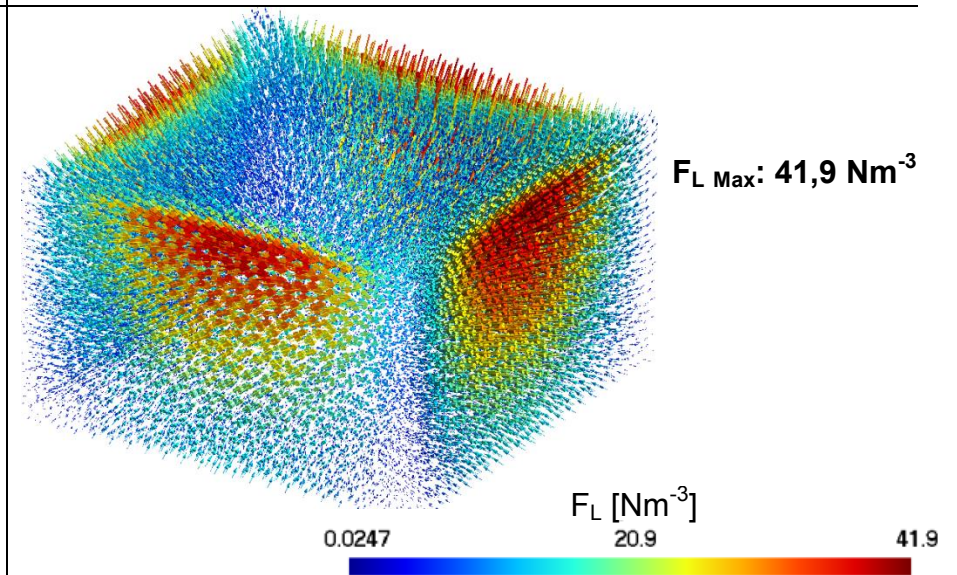


Phasenverschiebung: $+120^\circ/0^\circ/0^\circ/0^\circ$

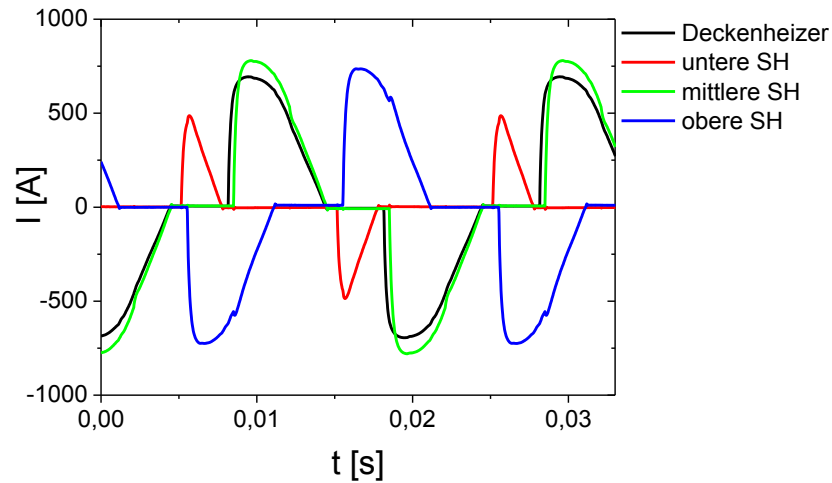
Lorentzkraftdichteverteilung in der Vollschnelze



Phasenverschiebung: $+120^\circ/0^\circ/+60^\circ/+120^\circ$

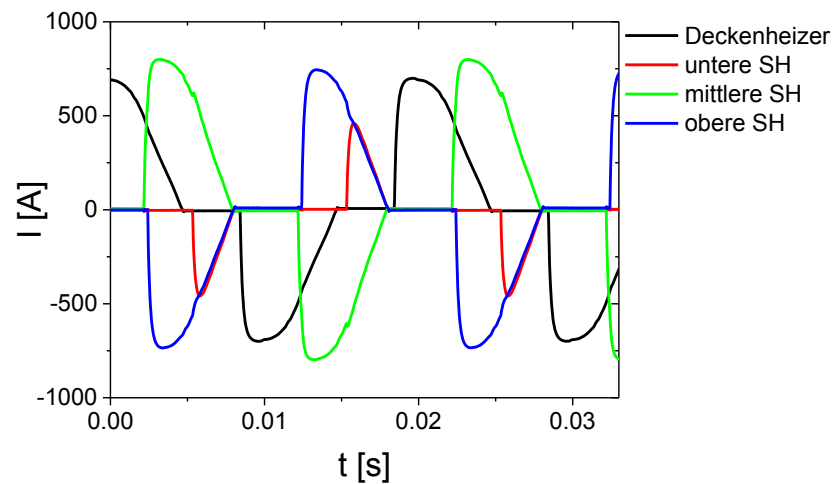
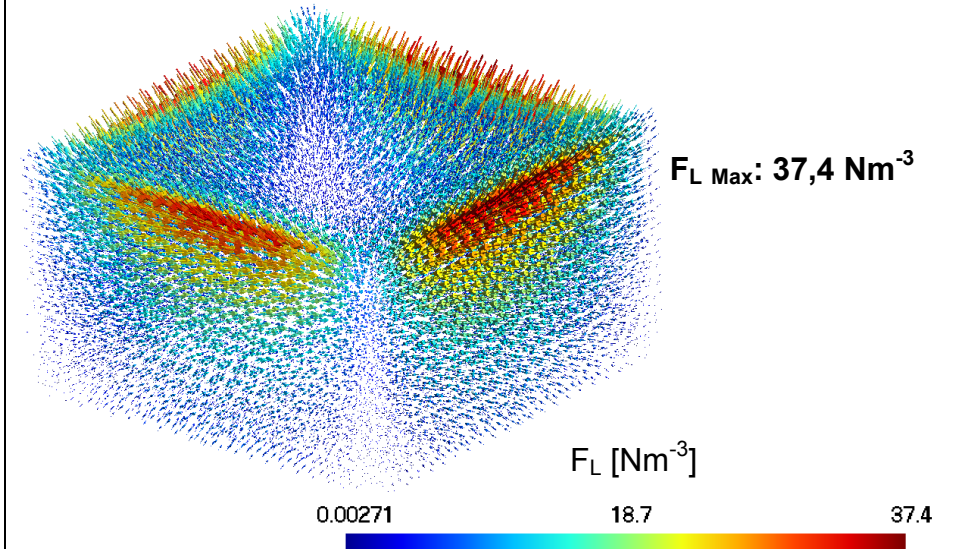


Stromverlauf am Deckenheizer sowie an den drei Seitenheizern



Phasenverschiebung: $+120^\circ/0^\circ/+120^\circ/+240^\circ$

Lorentzkraftdichteverteilung in der Vollschnelze



Phasenverschiebung: $+120^\circ/0^\circ/+180^\circ/0^\circ$

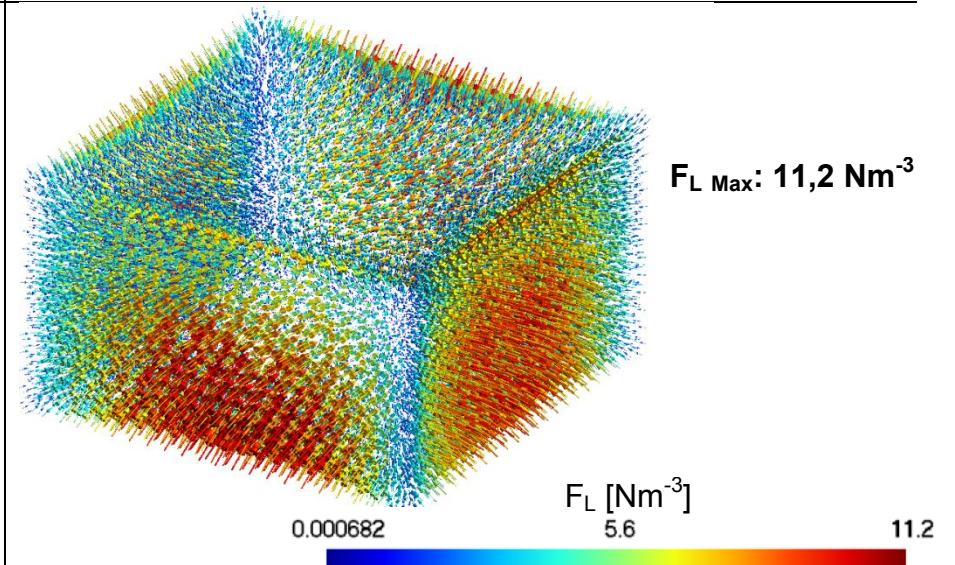


Abb. 3.3: Einfluss des Stromverlaufs an den Heizern auf die Lorentzkraftdichteverteilung in der Vollschnelze in Abhängigkeit der Phasenverschiebung an den Seitenheizern

3.1 Kristallisation

3.1.3 Beschreibung des Referenzprozesses für HPM-Si Material

Für den Referenzkristallisationsprozess kommen G1-Kieselglastiegel der Firma Vesuvius zum Einsatz, deren Innenseiten mit einer Si_3N_4 -Beschichtung versehen sind. Diese werden mit 14,5kg hyper pure Siliciumrohstoff der Firma Wacker befüllt (Verunreinigung durch Donatoren: max. 300ppma; Verunreinigung durch Akzeptoren: max. 100ppma). Um die Schüttdichte zu erhöhen, kommen unterschiedliche Rohstoffgrößen zum Einsatz. Die Größe des verwendeten Rohstoffs variiert von 1mm bis 65mm. Am Tiegelboden wird immer Si-Rohstoff mit einer Größe von 1mm vorgelegt. Dieser wird nicht aufgeschmolzen und dient als Ankeimschicht. Für die Herstellung von Solarzellen muss der Kristall einen elektrischen Widerstand zwischen 1-20 $\Omega\cdot\text{cm}$ aufweisen. Aus diesem Grund enthält die Einwaage 15g bordotiertes Silicium mit einem Widerstand von 0,01 $\Omega\cdot\text{cm}$. Nachdem der G1-Tiegel befüllt ist, wird dieser bei geöffnetem Kesseldeckel von oben in die Kristallisationsanlage eingebracht und die gesamte Anlage auf einen Druck von $5\cdot 10^{-2}\text{mbar}$ abgepumpt.

Gezüchtet werden die Kristalle nach dem VGF-Verfahren in Kombination mit der HEM-Methode. Der dafür notwendige axiale Temperaturgradient im Ofen wird durch die Heizertemperaturverteilung gesteuert. Der Deckenheizer weist dabei immer die höchste, der Bodenheizer die geringste Temperatur auf. Im Aufschmelzprozess verschiebt sich die Schmelzisotheime dabei von oben nach unten durch den Kristallisationstiegel und der Siliciumrohstoff schmilzt auf. Durch Absenkung der Heiztemperatur erfolgt anschließend in der Kristallisationsphase die Verschiebung entgegengesetzt von unten nach oben.

In der Abb. 3.4 ist der Verlauf der Heiztemperaturen über die Prozesszeit dargestellt. Der gesamte Kristallisationsprozess kann in vier Prozessschritte untergliedert werden, welche im Folgenden näher beschrieben werden.

- Prozessschritt 1: Aufheiz- und Evakuierungsphase
- Prozessschritt 2: Aufschmelzphase
- Prozessschritt 3: Kristallisationsphase
- Prozessschritt 4: Abkühlphase

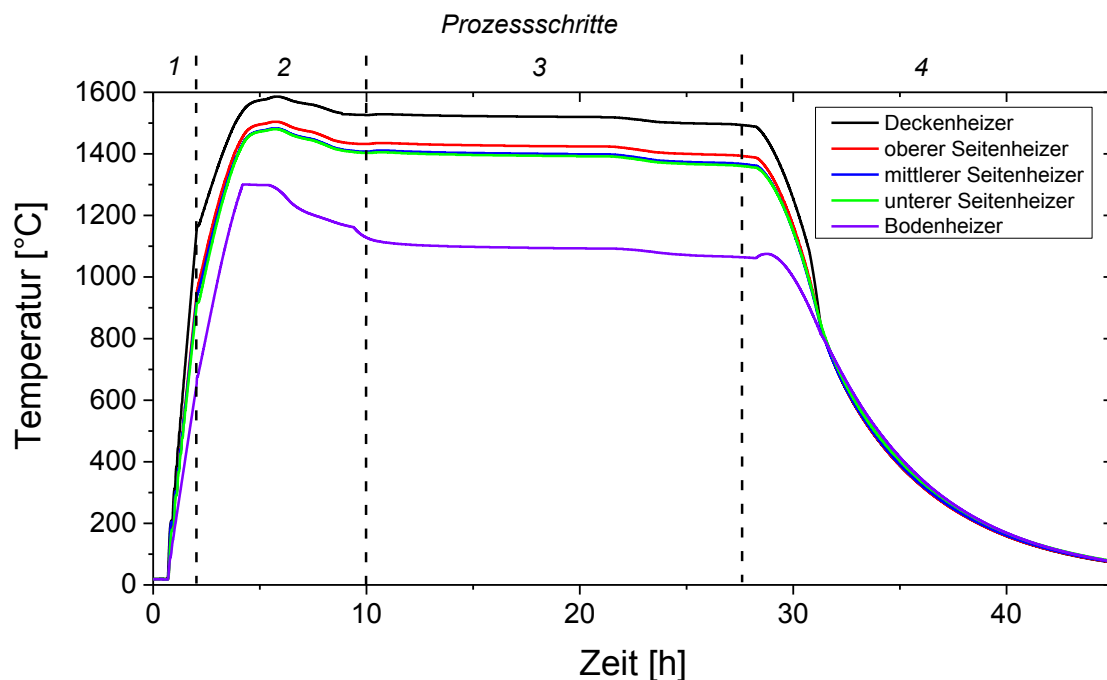


Abb. 3.4: Verlauf der Heiztemperaturen über die Prozesszeit für den Standardkristallisationsprozess

Aufheiz- und Evakuierungsphase

Im Prozessschritt 1 werden alle Heizer mit einer Rate von ca. 660K/h bis zu einer Temperatur von 1000°C unter Vakuumbedingungen im Bereich von 10^{-2} mbar geheizt. Anschließend wird zur Vermeidung der Deoxidation der Si_3N_4 -Beschichtung die Anlage mit 600mbar Argon befüllt. Um den Abtransport von Verunreinigungen während der Aufschmelzphase des Siliciums zu fördern, wird ab diesem Zeitpunkt 5slm Argon über die Gasspülplatte auf die Rohstoffoberfläche gespült.

Aufschmelzphase

Im zweiten Prozessschritt erreichen die Heizer ihre Maximaltemperaturen. Diese betragen am Deckenheizer ca. 1600°C, an den Seitenheizern rund 1500°C und am Bodenheizer 1300°C. Die Heizraten unterscheiden sich dabei für die einzelnen Heizer. Da das industriell am häufigsten eingesetzte Verfahren für die Herstellung von HPM-Si Material das Ankeimen auf Siliciumrohstoff beschreibt, wird beim Referenzkristallisationsprozess nicht der gesamte Rohstoff in die flüssige Phase überführt. Die Her-

3.1 Kristallisation

ausforderung besteht darin, die fest/flüssig Phasengrenze wenige Millimeter über den Tiegelboden „einzufrieren“. Aus diesem Grund wird nach Erreichen der Maximaltemperatur die Absenkung der Heizertemperatur eingeleitet. Eine Homogenisierung der Schmelze bei einer konstanten Temperatur findet bei dem Referenzkristallisationsprozess nicht statt.

Kristallisationsphase

Zu Beginn des Prozessschritts drei wird durch Zuschalten der Gaskühlplatte die Kristallisation der Schmelze auf dem Rohstoff eingeleitet. Zusätzlich wird die Gasspülplatte, abgesenkt, um die Höhendifferenz zwischen der ursprünglichen Rohstoffschüttung und der Schmelzhöhe auszugleichen. Um den radialen Wärmestrom zu minimieren, werden während der ersten 12 Stunden der Kristallisationsphase alle fünf Heizer bei einer konstanten Leistung betrieben. Die Abfuhr der Wärme erfolgt lediglich axial über den Gasstrom in der Gaskühlplatte unterhalb des Tiegels. Anschließend wird innerhalb von zwei Stunden die Leistung am oberen und am mittleren Seitenheizer um je 1kW reduziert. Diese wird dann bis zum Kristallisationsende beibehalten. Die durchschnittliche Kristallisationsgeschwindigkeit, die mit Hilfe eines „Phasentasters“ ermittelt wurde [95], beträgt ca. 8mm/h und ist vergleichbar zu industriellen Kristallisationsprozessen [12].

Abkühlphase

Nach ca. 17 Stunden ist der Kristallisationsprozess abgeschlossen und die Heiztemperatur wird langsam reduziert. Bei unterschiedlichen Kühlraten erfolgt die Temperaturabsenkung bis 900°C geregelt, anschließend kühlt der Ofen auf Grund der thermischen Trägheit frei ab. Unterschreitet die Temperatur im Ofeninneren den Wert von 100°C nach ca. 45h Prozesszeit, wird die Anlage geöffnet und der gezüchtete Kristall entnommen (siehe Abb. 3.5).

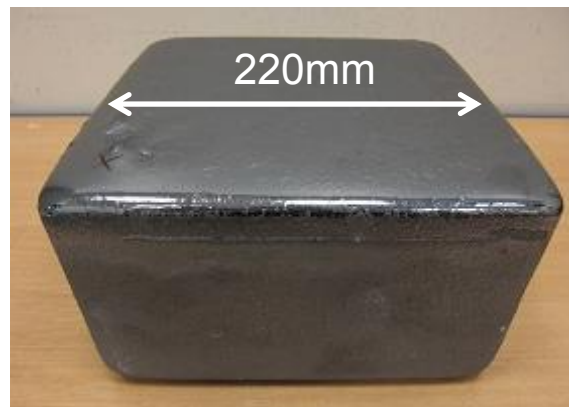


Abb. 3.5: Nach dem VGF Verfahren gezüchteter HPM-Si Kristall mit einer Grundfläche von $220 \times 220 \text{ mm}^2$ und einer Höhe von 130mm

3.1.4 Allgemeine Charakterisierung des HPM-Si Referenzkristalls

Zunächst werden anhand einer Vertikalscheibe aus dem Zentrum des Referenzkristalls die Entwicklung der Gefügestruktur, die Form der Phasengrenze, die Ladungsträgerlebensdauer sowie der Verlauf der Sauerstoff- und Kohlenstoffkonzentration über die Kristalllänge untersucht.

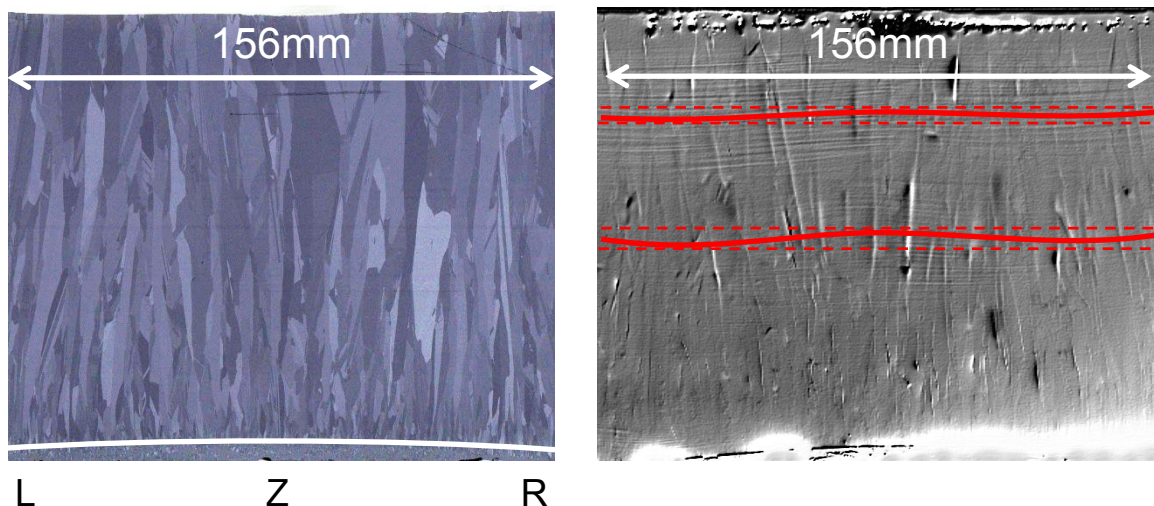


Abb. 3.6: Ankeimniveau (weiße Linie) auf dem Siliciumrohstoff und Kornentwicklung über die Kristallhöhe (links) und Form der Phasengrenze, detektiert bei einer Kristallhöhe von 60 und 100mm mit Hilfe der lateral photovoltage scanning (LPS) Methode (rechts), an einer 156mm breiten Vertikalscheibe aus dem Kristallzentrum

In der Abb. 3.6 ist links das Kornstrukturbild dargestellt. Die Restrohstoffhöhe beträgt im Zentrum Z 6mm, am linken Rand L bzw. rechten Rand R jeweils 3mm. Damit konnte gezeigt werden, dass der Ankeimvorgang auf dem Siliciumrohstoff stattgefunden hat. Im initialen Bereich kurz über dem Ankeimniveau treten kleine, zufällig orientierte Körner auf. Anschließend werden die Körner länger und es kommt zu einem kolumnaren Kornwachstum. Die Korngröße sowie die Kornanzahl senkrecht zur Wachstumsrichtung bleiben dabei annähernd konstant. Ein detailliertes Modell, welches die Kornentwicklung über die Kristallhöhe beschreibt, ist in [40] enthalten.

Die Bestimmung der Phasengrenzform erfolgt mit Hilfe der LPS-Methode [104, 105] (siehe Abb. 3.6 rechts). Um die Durchbiegung der Phasengrenze nicht zusätzlich durch eine von elektromagnetischen Feldern generierte Schmelzkonvektion zu beeinflussen, wird für den Referenzprozess die minimale Lorentzkraftdichte gewählt. Dadurch konnte über die gesamte Kristallhöhe eine leicht w-förmig durchgebogene Phasengrenze eingestellt werden. Eine starke Asymmetrie über die Breite von 156mm ist nicht zu erkennen. Die maximale Durchbiegung bei einer Kristallhöhe von 65mm ergab einen Wert von 6 ± 1 mm, bei 100mm Kristallhöhe wurde eine maximale Durchbiegung von 5 ± 1 mm bestimmt.

In der Abb. 3.7 ist eine typische Verteilung der Ladungsträgerlebensdauer an der Vertikalscheibe dargestellt. Gemessen wird diese mit dem MDP Verfahren [106]. Dabei stellen die Randbereiche als auch der Boden- und Kappenbereich Gebiete mit reduzierter Ladungsträgerlebensdauer (sogenannte Redzone) dar. Auf Grund des Ankeimprozesses auf Silicium erhöht sich beim HPM-Si Material die Dicke der Redzone am Boden um die Höhe des nicht aufgeschmolzenen Rohstoffs. Im Kristallzentrum (Gutbereich) nimmt die Ladungsträgerlebensdauer zu. Die reduzierte Ladungsträgerlebensdauer im Bereich des Bodens und des Randes resultiert durch metallische Verunreinigungen [107, 108]. Über Festkörperdiffusion gelangt beispielsweise Eisen während des Kristallisationsprozesses und der Abkühlphase aus dem Tiegel und der Tiegelbeschichtung in den bereits erstarrten Kristall [109]. Auch im Kappenbereich führen metallische Verunreinigungen zu einer Reduzierung der Ladungsträgerlebensdauer. Diese gelangen durch Kontakt des flüssigen Siliciums

mit der Tiegelbeschichtung in die Schmelze und reichern sich auf Grund des Segregationskoeffizienten von kleiner 1 in der Schmelze während der Kristallisation an und werden schließlich am Ende der Kristallisation, d. h. im Kappenbereich, in den Siliziumkristall eingebaut. Nachdem die gesamte Schmelze erstarrt ist, kommt es zur Rückdiffusion der Verunreinigungen in Richtung Kristallzentrum.

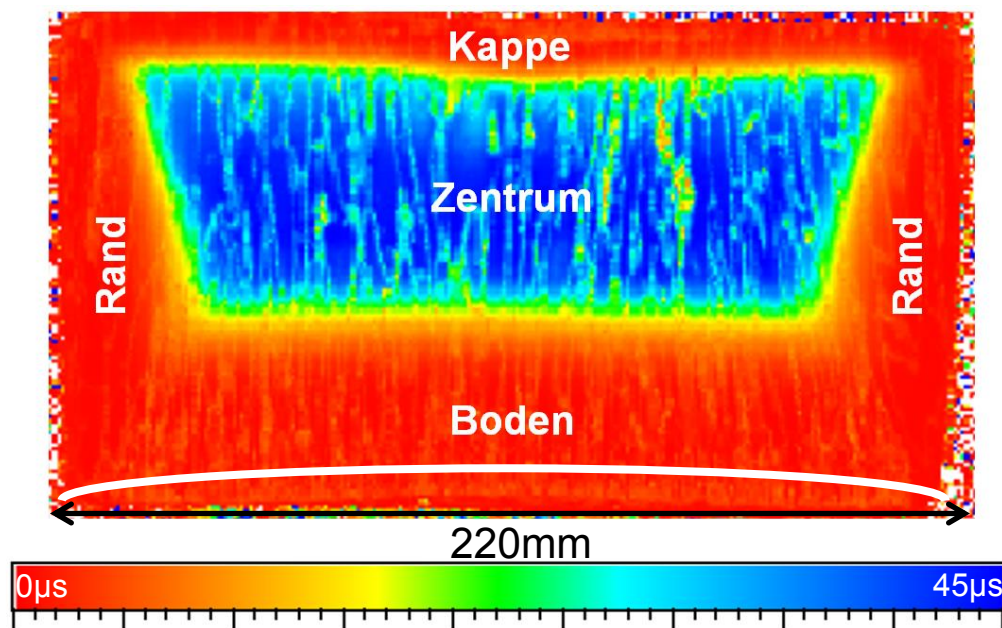


Abb. 3.7: Ladungsträgerlebensdauerverteilung, gemessen in μs mit Hilfe des Microwave Detected Photoconductivity (MDP) Verfahrens an einer unpassivierten Vertikalscheibe aus dem Kristallzentrum

Neben den metallischen Verunreinigungen beeinflussen oxidische und karbidische Ausscheidungen die Materialqualität von mc-Si. Aus diesem Grund wird zusätzlich der Konzentrationsverlauf von interstitiellen Sauerstoff und substitutionellen Kohlenstoff mit Hilfe der fouriertransformierter infrarot (FTIR) Spektroskopie [110] über die Wachstumshöhe im Kristallzentrum bestimmt (siehe Abb. 3.8). Die Maximalkonzentration von Sauerstoff wird mit $5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ am Kristallboden detektiert. Auf Grund des Segregationskoeffizienten von größer 1 [111] nimmt die Konzentration über die Kristallhöhe ab. Zusätzlich führt das Abdampfen in Form von SiO zu einer Abnahme der Sauerstoffkonzentration über die Kristallhöhe [112]. Im Kappenbereich liegt die Sauerstoffkonzentration nur noch bei $1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Da die Löslichkeitsgrenze von

3.1 Kristallisation

Sauerstoff von $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bei 1410°C [113] in der Schmelze nicht überschritten wird, findet keine Bildung von festen SiO_2 -Partikeln in der Schmelze statt. Beim Abkühlen auf unter 1000°C fällt die Löslichkeitsgrenze aber auf 10^{17} cm^{-3} [114], wodurch es zur Bildung von SiO -Ausscheidungen im Festkörper kommen kann.

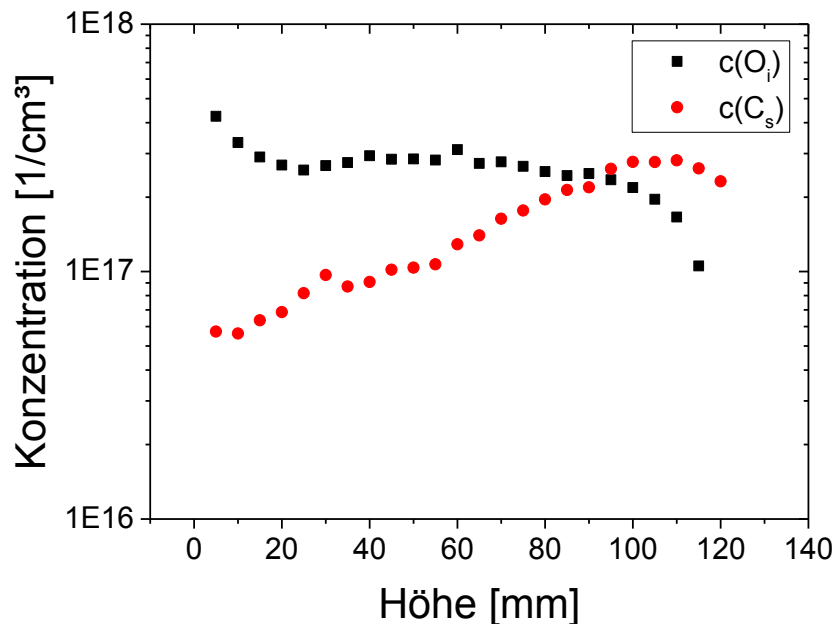


Abb. 3.8: Mittels FTIR Spektroskopie bestimmte Konzentrationsverläufe von interstitiellen Sauerstoff O_i und substitutionellen Kohlenstoff C_s , dargestellt über die Kristallhöhe

Im Gegensatz zur Sauerstoffkonzentration steigt die Kohlenstoffkonzentration auf Grund des Segregationskoeffizienten von 0,07 [115] über die Kristallhöhe an. Die Minimalkonzentration am Kristallboden beträgt $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Die Konzentration steigt bis zu einer Kristallhöhe von 110mm auf $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Anschließend ist die Löslichkeitsgrenze von Kohlenstoff in Silicium von $3,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [112] überschritten und SiC -Bildung in der Schmelze tritt auf, was zur Abnahme der substitutionellen Kohlenstoffkonzentration im Kappenbereich des Kristalls führt. Die hier gezeigten Ergebnisse bezüglich Form der Phasengrenze, Ladungsträgerlebensdauer sowie Sauerstoff- und Kohlenstoffkonzentration des HPM-Si Referenzkristalls werden später für die weitere Diskussion benötigt.

3.2 Kristallpräparation und spezifische Charakterisierungsmethoden

Im Folgenden werden nun die Gefügeeigenschaften des HPM-Si Referenzkristalls untersucht. Dabei sei angemerkt, dass dieses Vorgehen auch später in analoger Form eingesetzt wird, um beispielsweise den Einfluss der Abkühlraten (Kapitel 4) bzw. der Fremdkeimvorlagen (Kapitel 6) zu untersuchen. Diesbezüglich wird auch das Auftreten von Dendriten analysiert (Abschnitt 3.2.5), welches beim HPM-Si Referenzkristall nicht vorkommt. Das Vorgehen zur Bestimmung der Dendriten erfolgt in Abschnitt 4.3.

3.2.1 Präparation

Für das Zersägen der Kristalle wird eine Bandsäge des Typs BS 270 FY der Firma Dramet verwendet. Auf der Oberfläche des Sägebandes mit einer Stärke von 0,7mm befinden sich Diamantkörner mit der Korngröße von 181µm, welche galvanisch auf das Sägeband abgeschieden wurden. Mit einer Geschwindigkeit von 5mm/h wird zunächst eine quadratische Säule mit einer Grundfläche von 156x156mm² aus dem Kristallzentrum herausgesägt. Für die verschiedenen Charakterisierungsmethoden werden anschließend 2-3mm dicke Horizontalscheiben direkt am Ankeimniveau (Horizontalscheibe H1) bzw. nach 20mm (Horizontalscheibe H2) und 80mm (Horizontalscheibe H3) Kristallwachstum herauspräpariert. Die Untersuchung der initialen Korngröße erfolgt dabei auf Höhe des Ankeimniveaus. Für den Referenzprozess wird dafür die Horizontalscheibe H1 bei einer Kristallhöhe von 6mm herauspräpariert. Bei allen anderen Kristallen, bei denen der Ankeimprozess auf der Si₃N₄-Beschichtung oder einer anderen Fremdkeimvorlage stattfand, wird die initiale Korngröße direkt am Kristallboden bestimmt. Um die Gefügestruktur weiter zu untersuchen, erfolgt bei einer gewachsenen Kristallhöhe von 20mm an der Horizontalscheibe H2 die Kornorientierungs- und Korngrenzbeziehungsmessung. Die Versetzungsdichte wird nach 80mm Kristallwachstum an der Horizontalscheibe H3 aus dem Gutbereich charakterisiert. Der entsprechende Schnittplan ist in der Abb. 3.9 dargestellt.

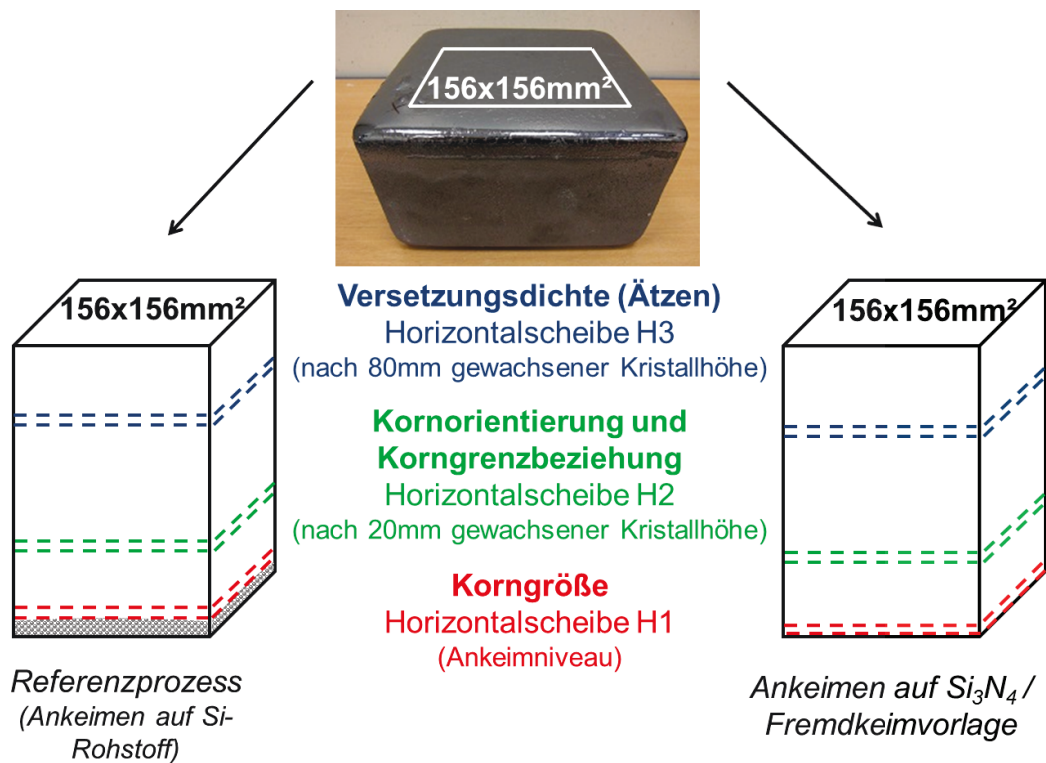


Abb. 3.9: Schnittplan für den Referenzprozess sowie für den Ankeimprozess auf einer Fremdkeimvorlage

Da die Oberfläche der Horizontalscheiben H1-3 nach dem Sägeprozess stark geschädigt ist, erfolgt im Anschluss eine mechanische Bearbeitung der Probenoberfläche. Hierfür kommt die Poliermaschine Tegramin 30 von der Firma Struers zum Einsatz. Für die Bestimmung der initialen Gefügestruktur an den Horizontalscheiben H1 sowie der Kornorientierung und Korngrenzbeziehung an der H2 werden Sägerillen entfernt und die Gefügestruktur durch Lappen sichtbar gemacht. Dafür wird die Probenoberfläche zunächst mit einer Schleifscheibe der Körnung 220 angeschliffen und anschließend auf einer Glasplatte mit SiC-Partikeln (Korngröße $10 \mu\text{m}$) und Wasser gleichmäßig aufgeraut.

Nach der Bestimmung der Gefügestruktur werden die H1 Scheiben, welche auf einer Si_3N_4 -Beschichtung angekeimt sind, für die Charakterisierung des Dendritenwachstums zusätzlich poliert. Für die Bestimmung der Versetzungsdichte muss die Oberfläche der Horizontalscheibe H3 ebenfalls poliert werden. In beiden Fällen erfolgt dies in drei Schritten mit einer wasserbasierten Diamantsuspension mit einer Parti-

kelgröße von 9µm, 3µm und 1µm. Nach dem dritten Politurschritt sind die Oberflächen der Horizontalscheiben H1 und H3 kratzerfrei.

Die folgenden Abschnitte beschreiben die Charakterisierung am Beispiel der Horizontalscheiben H1-H3 des Referenzprozesses HPM-Si. Die Charakterisierung des Dendritenwachstums an H1 Scheiben, welche auf einer Si₃N₄-Beschichtung angekeimt sind, folgt am Ende dieses Kapitels.

3.2.2 Korngröße

Die Bestimmung der initialen Korngröße erfolgt an der geläppten Horizontalscheibe H1 mit Hilfe eines Korngrößendetektors der Firma Intego [116]. Der Detektor enthält 20 LED Module, die die Probenoberfläche aus verschiedenen Winkeln nacheinander bestrahlen.

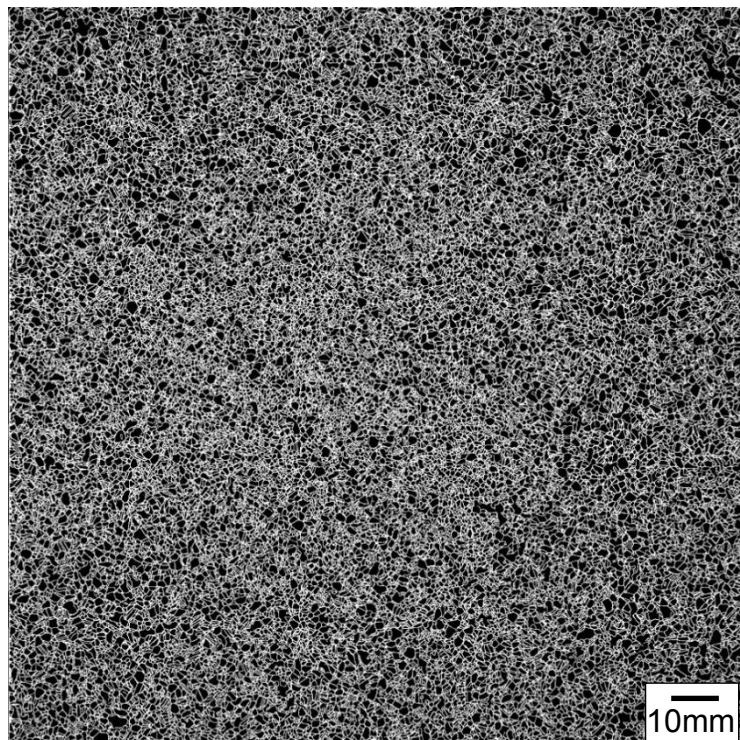


Abb. 3.10: Korngrenzbild der initialen Gefügestruktur an einer geläppten Horizontalscheibe H1 des Referenzkristalls

3.2 Kristallpräparation und spezifische Charakterisierungsmethoden

Da die verschiedenen Kristallorientierungen den einfallenden Lichtstrahl unterschiedlich reflektieren, besitzen benachbarte Körner unterschiedliche Grauwerte. Diese Unterschiede werden für die Detektion der Korngrenzen und Erstellung eines Korngrenzbildes genutzt (siehe Abb. 3.10). Die weißen Linien verdeutlichen dabei die Korngrenzen. Die Bestimmung der Korngrößenverteilung erfolgt anschließend anhand des Korngrenzbildes mit Hilfe der ImageJ Software. Dabei werden alle Körner mit einer Fläche von größer 0,075mm² detektiert und ausgewertet.

3.2.3 Kornorientierung und Korngrenzbeziehung

Die Charakterisierung der Kornorientierung und Korngrenzbeziehung wird mit Hilfe des Laue Scanners der Firma GE Inspections an der Horizontalscheibe H2 durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung zu diesem Messsystem findet sich in [116, 117].

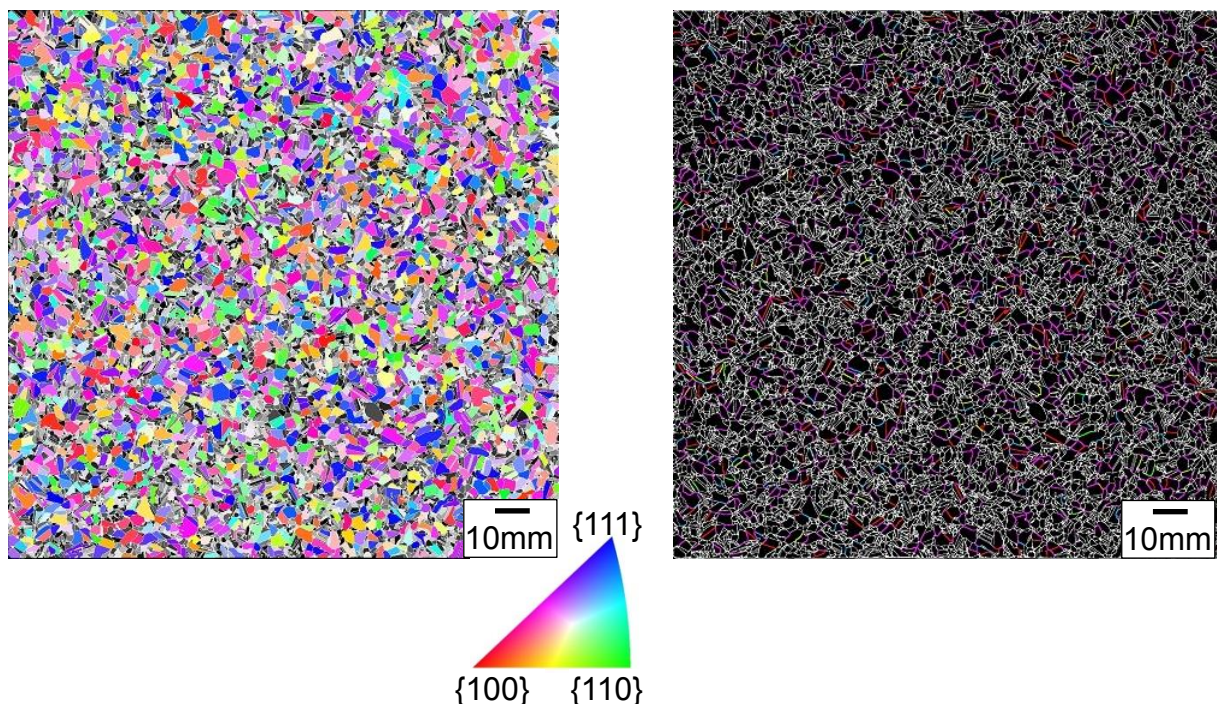


Abb. 3.11: Orientierungsverteilung (links) und Korngrenzenbeziehung (rechts) nach 20mm gewachsener Kristallhöhe für den Referenzprozess, angekeimt auf Siliciumrohstoff

Der Korndetektor nimmt dafür zunächst ein Korngrenzbild auf. Anschließend wird in jedem Korn ein Messpunkt erstellt, an dem die Kornorientierung bestimmt wird. Der

Messpunkt wird dabei so gewählt, dass er den maximalen Abstand zu den anliegenden Korngrenzen darstellt. Die Detektion der Kornorientierung erfolgt allerdings nur an Körnern mit einer Korngröße von mindestens $3\mu\text{m}^2$ (siehe Abb. 3.11 links). Kleinere Körner können nicht gemessen werden, da die Gefahr besteht, dass der Röntgenstrahl mit einem Durchmesser von $0,5\text{mm}$ an einer Korngrenze zwischen zwei Körnern misst und somit die Kornorientierung falsch bestimmt.

Werden für zwei benachbarte Körner A und B jeweils die Kornorientierung bestimmt, kann im Anschluss nach der Koinzidenz-Gitter-Theorie (CSL) der Korngrenztyp ermittelt werden [118]. Durch Rotation und Verkipfung wird die Kornorientierung von Korn B in die von Korn A überführt. Da jeder CSL Korngrenztyp einer bestimmten Rotation und Verkipfung entspricht, kann durch Abgleich mit einer Datenbank der entsprechende Korngrenztyp bestimmt werden. Das Resultat sind verschiedene Korngrenztypen ($\Sigma 3$, $\Sigma 5$, $\Sigma 9$, $\Sigma 27$, andere Σ), welche in das Korngrenzbild eingezeichnet werden (siehe Abb. 3.11 rechts). Ist die Überführung von Korn A in Korn B nicht möglich, spricht man von einer random-Korngrenze. Eine Zuordnung, welche Farbe welchem Korngrenztyp entspricht, ist in der Tab. 3.1 aufgeführt.

Tab. 3.1: Farbzuzuordnung für die jeweiligen CSL Korngrenztypen zwischen zwei benachbarten Körnern

Farbe	CSL Korngrenztyp
Rot	$\Sigma 3$
Orange	$\Sigma 5$
Gelb	$\Sigma 9$
Grün	$\Sigma 27$
Blau	Andere Σ
Violett	random (keine Σ)

3.2.4 Ätzgrubendichte

Für die Bestimmung der Ätzgrubendichte an der Horizontalscheibe H3 nach 80mm gewachsener Kristallhöhe sind mehrere Präparationsschritte notwendig. Zunächst muss die Probenoberfläche geschliffen und poliert werden. Anschließend werden diese horizontal in einem Sieb aus Polyethylen positioniert und für 90 Sekunden in einer Secco Lösung [119] defektgeätzt. Leichte Schwenkbewegungen des Siebes vermeiden dabei die Blasenbildung auf der Probenoberfläche. Nach dem Defektätzen werden am Auflichtmikroskop Einzelbilder bei 20facher Vergrößerung aufgenommen. Mit Hilfe des Programms ImageJ erfolgt daraufhin an diesen Einzelbildern die Detektion der Ätzgruben. Ihr Durchmesser beträgt dabei zwischen 2-4 μm . Im letzten Schritt werden die Ätzgrubendichten der Einzelbilder ausgezählt und ein Übersichtsbild erstellt, in dem versetzungsreiche Gebiete (rot) deutlich sichtbar werden (siehe Abb. 3.12).

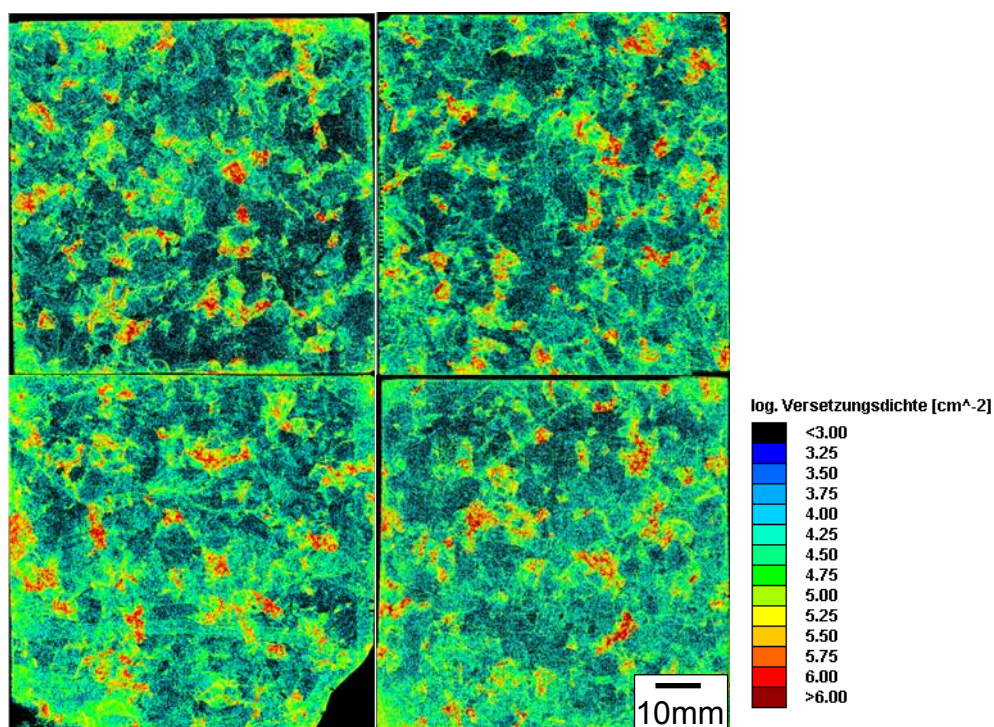


Abb. 3.12: Ätzgrubendichteverteilung an der Horizontalscheibe H3 nach 80mm gewachsener Kristallhöhe für den Referenzprozess, angekeimt auf Siliciumrohstoff [120]

3.2.5 Dendriten

Während aus dem Referenzprozess eine feinkörnige und homogene initiale Gefügestruktur resultiert, kann beim Ankeimen auf einer Si_3N_4 -Beschichtung dendritisches Wachstum hervorgerufen werden. Wie im Abschnitt 2.2.2 beschrieben, weisen diese Dendriten im Zentrum mindestens zwei parallele $\Sigma 3$ Korngrenzen, sogenannte Zwillingskorngrenzen, auf. Wie Fujiwara in [121] gezeigt hat, kann man diese mit Hilfe der electron backscattered diffraction (EBSD) Methode sichtbar machen (siehe Abb. 3.13). Da bei der EBSD Methode nur kleine Probenausschnitte in einer Messung untersucht werden können, ist die Detektion der Zwillingskorngrenzen auf einer Horizontalscheibe, auf der sich bis zu 50 Dendriten befinden, mit einem erheblichen Zeitaufwand verbunden. Aus diesem Grund wird für die Untersuchungen eine Charakterisierungsmethode entwickelt, welche zeitsparend und für Proben der Größe $156 \times 156 \text{ mm}^2$ geeignet ist.

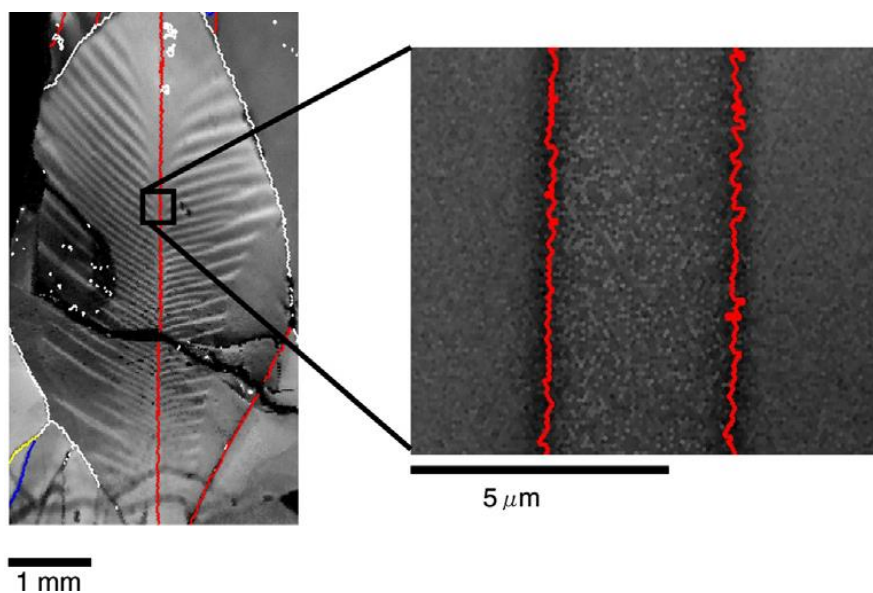


Abb. 3.13: Scanning electron microscopy (SEM) Aufnahme eines facettierten Silicium Dendriten mit rot markierten Korngrenzen im Dendritenzentrum (links), welche mit Hilfe der EBSD Methode als parallele $\Sigma 3$ Korngrenzen (rechts) identifiziert werden konnten [91]

Mit Hilfe einer anisotrop wirkenden Kaliumhydroxid (KOH) Ätze (45%) wird zunächst bei 80°C für fünf Minuten die bereits polierte Probenoberfläche abgetragen [122].

Körner mit einer $\{100\}$ oder $\{110\}$ Kristallorientierung werden stärker angegriffen, als Körner mit einer $\{111\}$ Oberflächenorientierung. Da benachbarte Körner eine unterschiedliche Orientierung aufweisen, entstehen an den Korngrenzen Stufen. Diese können mit Hilfe eines Mikroskops aufgenommen und ausgewertet werden. Der Abstand der Stufen charakterisiert dabei den Korngrenzabstand. Durch diese Methode wird sowohl die Anzahl der Korngrenzen als auch der Abstand zueinander im Zentrum der Dendriten detektiert.

Aufnahme der Oberflächentopographie und Vergleich mit der EBSD Messung

Anschließend erfolgt die Aufnahme der Oberflächentopographie an einem konfokalen Laserscanning Mikroskop LEXT OLS 4000 der Firma Olympus. Mittels eines Laserstrahls wird die Oberfläche abgetastet und zu jedem Messpunkt eine genaue Höheninformation gespeichert.

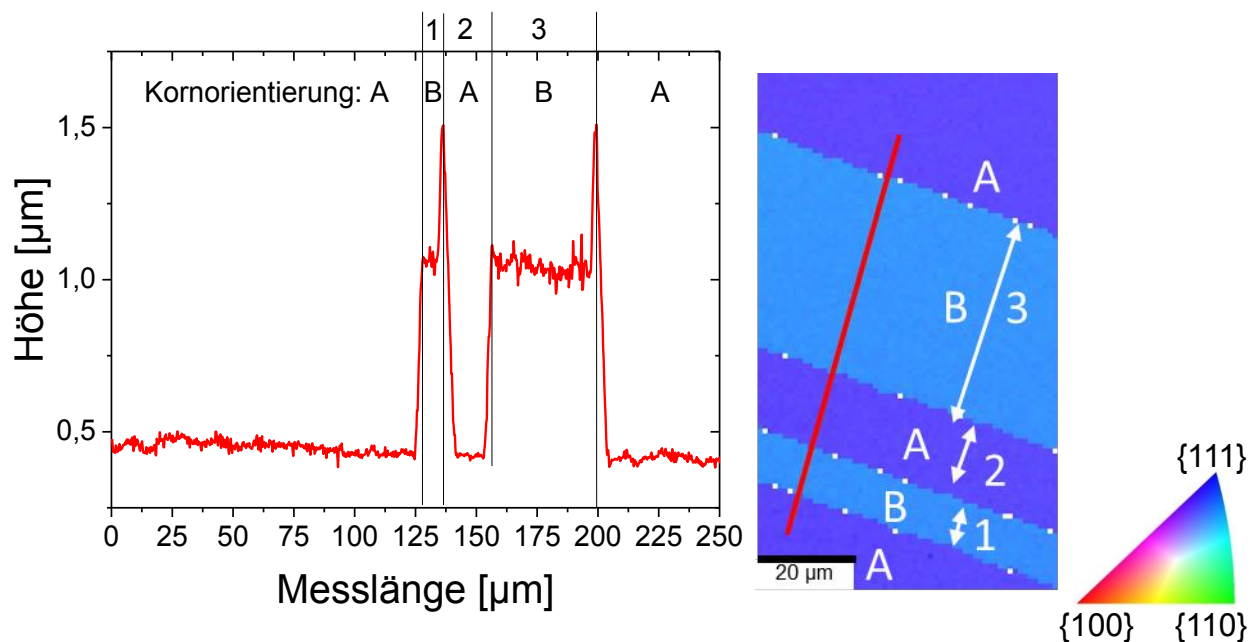


Abb. 3.14: Höhentopografie im Zentrum eines Dendriten mit 4 Korngrenzen (links) und Vergleich mit der EBSD Messung (rechts)

Für die Charakterisierung der parallelen Korngrenzen wird ein Höhenprofil im Dendritenzentrum aufgenommen, welches in der Abb. 3.14 (links) dargestellt ist. In dem Höhenprofil sind zwei Plateaus (Kornorientierung B) zu sehen, welche auf Grund des

geringeren Ätzabtrags einer anderen Kristallorientierung zuzuordnen sind, als die Grundfläche (Kornorientierung A). Die Anstiege, welche die Kristallorientierungen voneinander abtrennen, entsprechen $\{111\}$ Ebenen, die beim Ätzvorgang nicht angegriffen werden.

Um diese Charakterisierungsmethode zu evaluieren, wurde eine EBSD Vergleichsmessung durchgeführt, welche in der Abb. 3.14 (rechts) gezeigt wird. Darin ist deutlich zu sehen, dass die Kristallorientierungen A und B als auch die vier Korngrenzen detektiert werden. Die Kristallorientierung A entspricht einer $\{112\}$ nahen Orientierung, Orientierung B liegt nahe der $\{313\}$ Kristallorientierung. Nach Fujiwara [121] sind diese Körner durch $\Sigma 3$ Korngrenzen voneinander getrennt. Durch die EBSD Messung konnte die Existenz dieses Korngrenztyps bestätigt werden. Ein Vergleich der Abstandsbestimmung für die unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden befindet sich in Tab. 3.2.

Tab. 3.2: Zwillingsabstand, gemessen am Höhenprofil nach einer anisotrop wirkenden KOH Ätze im Vergleich mit einer EBSD Messung

	KOH Ätze	EBSD
Zwillingsabstand	Abstand in μm	Abstand in μm
1	9	10
2	19	17
3	44	43

Der Vergleich der Zwillingsabstände für die EBSD Messung im Vergleich zur KOH Ätze mit anschließender Topographiebestimmung hat keine signifikanten Unterschiede ergeben. Die Zwillingsabstände sind für beide Messmethoden vergleichbar. Die maximale Abweichung beträgt $2\mu\text{m}$. Für die Zwillingsuntersuchung im Zentrum der Dendriten konnte mit Hilfe der KOH Ätze in Kombination mit der Topographiebestimmung am konfokalen Laserscanning Mikroskop somit eine alternative Methode entwickelt werden.

4 Einfluss des konvektiven Wärmetransports und der Kühlrate auf das initiale Korngefüge

Ziel der Arbeit ist es, technologische Möglichkeiten zur Herstellung von mc-Si aufzuzeigen, welches vergleichbaren Eigenschaften wie das HPM-Si aufweist, allerdings ohne die mit dem Ankeimprozess verbundenen Nachteile. Diesbezüglich werden zwei Wege verfolgt: Zum einen nur die Abkühlbedingungen bei unterschiedlichen Konvektionsbedingungen in der Schmelze zu variieren und die Keimbildung auf einer Si_3N_4 -Beschichtung durchzuführen und zum anderen alternative Fremdkeimvorlagen bei konstanten Abkühl- und Konvektionsbedingungen einzusetzen. Letzteres wird im Kapitel 6 beschrieben, Ersteres wird im Folgenden erläutert.

Wie im Kapitel 3.1 dargestellt, ist durch die Phasenverschiebung an den Seitenheizern eine technologische Möglichkeit zur Beeinflussung der Lorentzkraftdichte vorhanden. In Abhängigkeit der Phasenverschiebung variiert sowohl die Dichte als auch die Richtung der Lorentzkraft in der Schmelze. Um die unterschiedlichen Konvektionsbedingungen und deren Einfluss auf die Keimbildung charakterisieren zu können, wird im Kapitel 4.1 der Temperaturverlauf in der Vollschnelze (d.h. die gesamte Rohstoffmenge von 14,5kg ist aufgeschmolzen) in Abhängigkeit von der Phasenverschiebung experimentell bestimmt. Im Anschluss wird im Kapitel 4.2 der Einfluss der Kühlrate auf die Unterkühlung für verschiedene Konvektionsbedingungen in der Schmelze untersucht. Basierend auf den experimentell ermittelten Werten werden im Kapitel 4.3 die initialen Korngefüge in Abhängigkeit des axialen Temperaturgradienten und der Kühlraten charakterisiert. Die Keimbildung findet dabei immer auf der Si_3N_4 -Beschichtung direkt am Tiegelboden und nicht, wie im Referenzprozess beschrieben, auf dem Siliciumrohstoff statt. Die Form der Phasengrenze als auch die Wachstumsgeschwindigkeit sind dagegen vergleichbar mit dem in Kapitel 3 präsentierten Referenzprozess. An ausgewählten Beispielen werden zusätzlich die Orientierungsverteilung sowie die Korngrenzbeziehung bestimmt und mit dem Referenzprozess verglichen. Abschließend erfolgt im Kapitel 4.4 eine Diskussion zu den Ergebnissen.

4.1 Experimentelle Bestimmung der Temperaturgradienten

Für die Bestimmung der Temperaturgradienten, der Kühlraten und Unterkühlungen wird der Referenzprozess um zwei Prozessschritte erweitert. Zwischen dem Prozessschritt 2 (Aufheizen und Aufschmelzen) und 3 (Kristallisation) wurde eine vierstündige Homogenisierungsphase bei einer konstanten Temperatur (Prozessschritt 2a) und eine Abkühlphase (Prozessschritt 2b) eingefügt. Die Prozesszeit der Abkühlphase variiert dabei in Abhängigkeit der Abkühlrate.

4.1 Experimentelle Bestimmung der Temperaturgradienten

Die Ermittlung der axialen und radialen Temperaturgradienten erfolgt mit Hilfe von Thermoelementen des Typs B (Platin-Rhodium30%/Platin-Rhodium6%) in der Vollschmelze. Je zwei Thermoelemente befinden sich in insgesamt 3 Alsintröhren, die über dem Kesseldeckel axial in den Ofen eingeführt werden. Das Alsintröhr mit den Thermoelementen M1 und M2 befindet sich direkt im Zentrum des Tiegels. Für die Detektion der radialen Temperaturgradienten wird das Alsintröhr mit den Thermoelementen R1 und R2 am Tiegelrand sowie das Alsintröhr mit den Thermoelementen E1 und E2 in der Ecke des Tiegels positioniert.

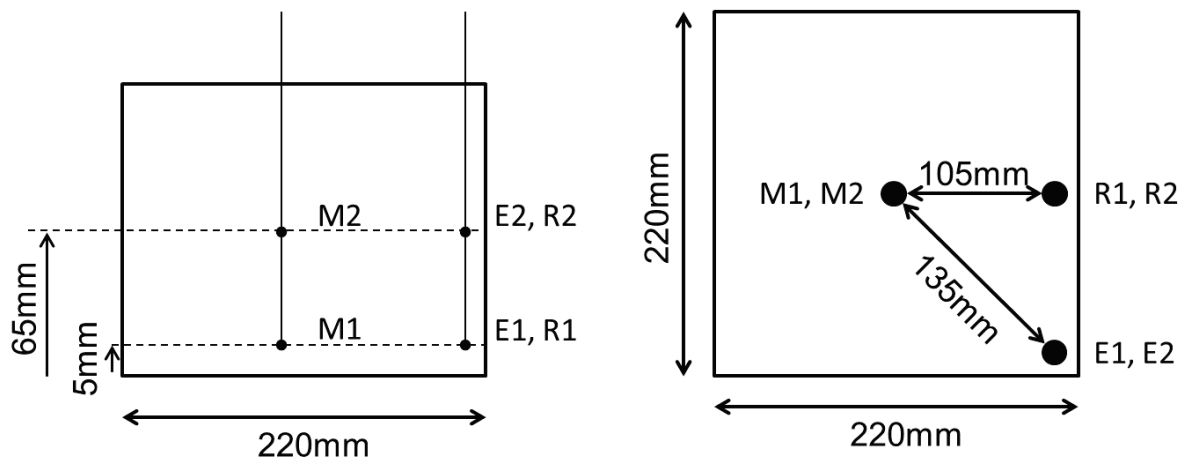


Abb. 4.1: Positionen der sechs Thermoelemente M1 und M2, E1 und E2 sowie R1 und R2 während der Homogenisierungsphase in der Siliciumvollschmelze, dargestellt in der Vorderansicht (links) bzw. in der Draufsicht (rechts)

Auf Grund der Bodendicke der Alsintröhre von 5 mm erfolgt die Temperaturbestimmung an den Thermoelementen M1, E1 und R1 nicht direkt am Tiegelboden. Die Thermoelemente M2, E2 und R2 werden bei einer Schmelzhöhe von 65 mm positio-

4 Einfluss des konvektiven Wärmetransports und der Kühlrate auf das initiale Korngefüge

niert, dies entspricht der halben Schmelzhöhe. In der Abb. 4.1 sind die Positionen der einzelnen Thermoelemente nochmals dargestellt. Die Temperatur- und Leistungswerte der Heizer, welche in der Homogenisierungsphase eingestellt werden, sind in der Tab. 4.1 zusammengestellt. Die Summe der Leistungen des oberen und unteren Seitenheizers entspricht der Leistung des mittleren Seitenheizers. Damit kann gewährleistet werden, dass bei einer Phasenverschiebung von 180° am mittleren Seitenheizer die auf die Schmelze einwirkende Lorentzkraftdichte minimal ist.

Tab. 4.1: Temperatur- und Leistungsverteilung an den 5 Heizern während der Homogenisierungsphase der Siliciumschmelze

	Heiztemperatur [$^\circ\text{C}$]	Heizleistung [kW]
Deckenheizer	1530	11,3
oberer Seitenheizer	1455	8,1
mittlerer Seitenheizer	1440	9,3
unterer Seitenheizer	1435	1,2
Bodenheizer	1200	1.0

Tab. 4.2: Variation der Phasenverschiebung an dem mittleren und oberen Seitenheizer während der Homogenisierungsphase der Siliciumschmelze und aus der Simulation ermittelte Werte für die Lorentzkraftdichte

	Phasenverschiebung [$^\circ$]			$F_{L \text{ Max}} [\text{Nm}^{-3}]$
	unterer Seitenheizer	mittlerer Seitenheizer	oberer Seitenheizer	
1	0	+180	0	11,2
2	0	0	0	83,9
3	0	+60	+120	41,9
4	0	-60	-120	
5	0	+120	+240	37,4
6	0	-120	-240	

4.1 Experimentelle Bestimmung der Temperaturgradienten

Die Variation der Phasenverschiebung des Sinusstroms an den Seitenheizern ist in der Tab. 4.2 aufgeführt. Für die Phasenverschiebung von 60° bzw. 120° erfolgt die Verschiebung des Sinusstroms sowohl in positiver als auch in negativer Richtung. In Abb. 4.2 ist der Temperaturverlauf an den sechs Thermoelementen in Abhängigkeit der Phasenverschiebung 1-6 dargestellt. Die daraus ermittelten Werte für die axialen und radialen Temperaturgradienten sind in Tab. 4.3 aufgeführt. Nach Umschalten der Phasenverschiebung vergehen bis zu 30 Minuten bis sich eine stabile Schmelzkonvektion einstellt und der Temperaturgradient konstant ist. Der größte axiale Temperaturgradient im Zentrum mit $2,5\text{K/cm}$ ergibt sich für die Phasenverschiebung 1. Auf Grund der zunehmenden Lorentzkraftdichte reduziert sich der axiale Temperaturgradient und erreicht bei der Phasenverschiebung 2 sein Minimum mit $0,5\text{K/cm}$. Gleichzeitig erhöht sich bei dieser Einstellung die Temperatur am Tiegelboden um ca. 13K bzw. nimmt die Temperaturfluktuation um $\pm 2\text{K}$ zu.

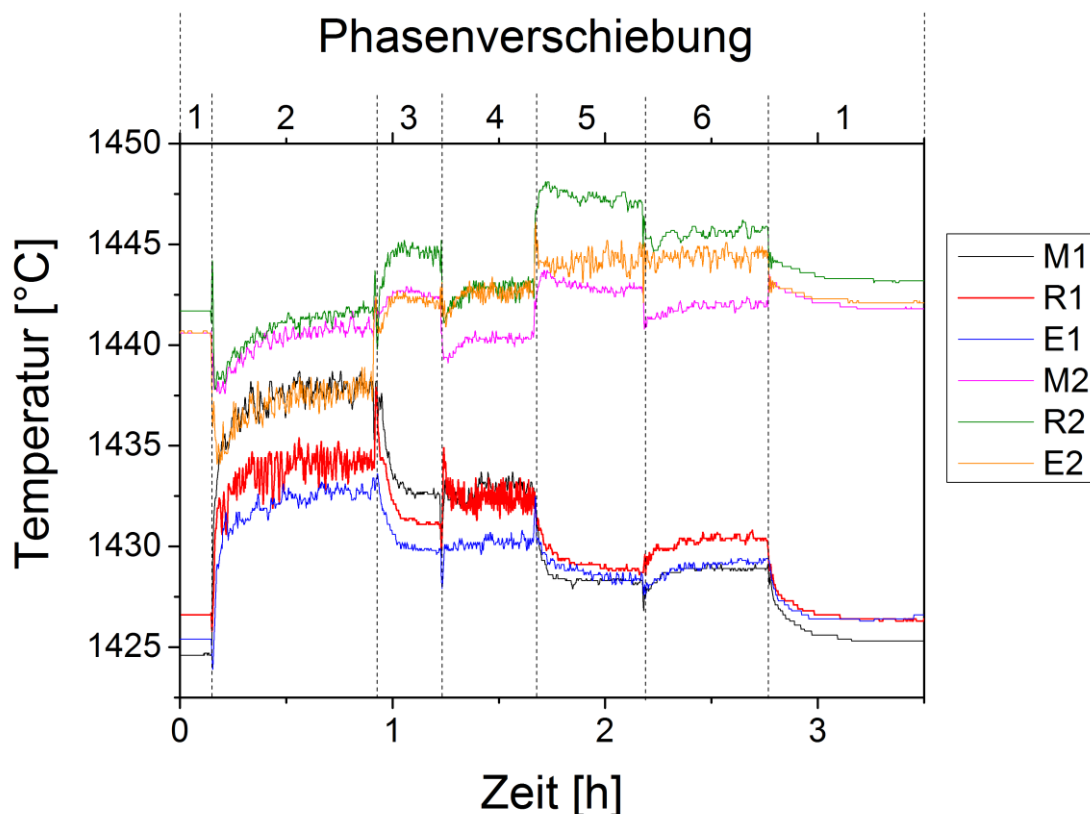


Abb. 4.2: Bestimmung der axialen und radialen Temperaturgradienten in Abhängigkeit der Phasenverschiebung 1-6, gemessen während der Homogenisierungsphase in der Siliciumvollschmelze

4 Einfluss des konvektiven Wärmetransports und der Kühlrate auf das initiale Korngefüge

Um sicher zu stellen, dass die äußeren thermischen Bedingungen während der Messung konstant waren, wurde am Ende wieder die Ausgangsphasenverschiebung 1 eingestellt. Dabei ergeben sich an den Thermoelementen M1, R1 und E1 nahezu die vergleichbaren Anfangstemperaturen. Aus der Betrachtung der in der Nähe des Tiegelbodens gemessenen Temperaturen an den Thermoelementen M1, R1 und E1 ergibt sich, dass es bei den Fällen 1, 5 und 6 im Zentrum kälter als am Rand ist und demzufolge eine konvexe bis ebene Phasengrenze resultieren sollte.

Tab. 4.3: Bestimmung der axialen und radialen Temperaturgradienten in der Vollschmelze für die Phasenverschiebungen 1-6

	Temperaturgradienten [K/cm]						
	axial			radial			
	M	R	E	M1-R1	M1-E1	M2-R2	M2-E2
1	2,5	2,4	2,3	-0,2	-0,1	-0,1	0
2	0,5	1,2	0,8	0,3	0,4	-0,1	0,2
3	1,5	2,1	1,9	0,1	0,2	-0,2	0
4	1,1	1,6	1,9	0,1	0,2	-0,2	-0,2
5	2,2	2,8	2,4	-0,1	0	-0,4	-0,1
6	2,0	2,4	2,3	-0,1	0	-0,4	-0,2

Über die Phasenverschiebung an den Heizern und der damit verbundenen Änderung der Schmelzkonvektion kann der axiale Temperaturgradient zwischen 0,5K/cm und 2,5K/cm variiert werden, ohne dass sich der radiale Temperaturgradient groß ändert. Die Auswirkung der Änderung des axialen Temperaturgradienten auf die Unterkühlung wird im folgenden Abschnitt gezeigt.

4.2 Variation der Kühlrate

Um die Kühlrate in einem großen Bereich variieren zu können, besitzt die in dieser Arbeit eingesetzte Kristallisationsanlage zusätzlich eine Gaskühlplatte (siehe Abb. 3.1). Die Abhängigkeit der Kühlleistung von der eingestellten Durchflussmenge ist in der Abb. 4.3 gezeigt.

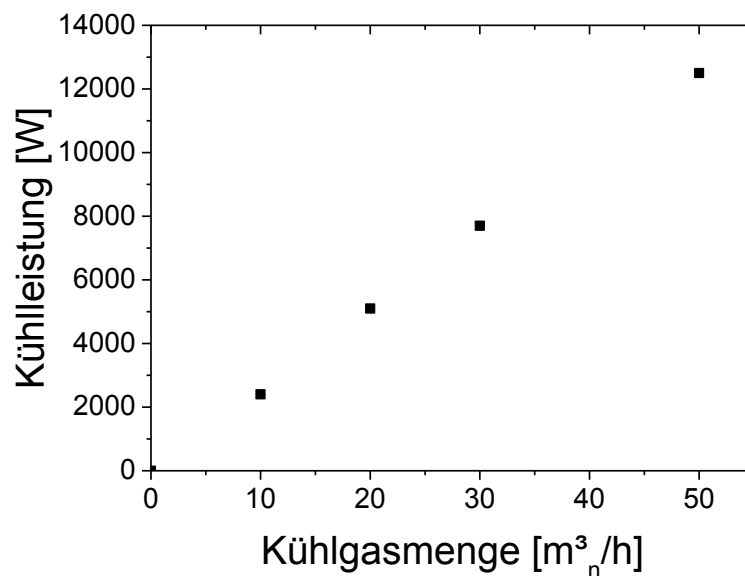


Abb. 4.3: Kühlleistung in Abhängigkeit der Kühlgasmenge, bestimmt während der Homogenisierungsphase mit einem Graphitkörper bei temperaturgeregelter Heizerführung

Mit zunehmender Kühlgasmenge steigt die Kühlleistung linear an. Dabei entspricht ein Gasdurchfluss von $1\text{m}_n^3/\text{h}$ Argon einer Kühlleistung von 250W. Die maximale Kühlleistung bei einer Kühlgasmenge von $50\text{m}_n^3/\text{h}$ beträgt 12,5kW. Die Ermittlung dieser Werte fand während der Homogenisierungsphase mit den in Tab. 4.1 eingestellten Heizwerten statt. Alle fünf Heizer wurden temperaturgeregelt betrieben. Aus der Erhöhung der Kühlgasmenge resultiert ein Temperaturabfall im Ofen, welcher durch zusätzliche Heizleistung ausgeglichen wird. Die Summe der zusätzlichen Heizleistung stellt dabei die Kühlleistung dar. Um den Wert der Kühlleistung nicht durch das Freiwerden latenter Wärme auf Grund von Keimbildung am Tiegelboden zu verfälschen, wird der Kieselglastiegel mit Siliciumschmelze durch einen massiven Graphitkörper gleicher Größe ersetzt. Dessen thermische Eigenschaften sind mit denen von Silicium vergleichbar. Zusätzlich befindet sich im Zentrum der Gaskühlplatte ein Alsintröhr, indem ein Thermoelement positioniert ist. Dieses dient zur Detektion der Kühlrate.

Im Folgenden sollen nun die Kühlrate in der Schmelze und die daraus resultierende Schmelzunterkühlung in Abhängigkeit der Kühlrate in der Gaskühlplatte und des axialen Temperaturgradienten in der Schmelze untersucht werden. Die Variation der

4 Einfluss des konvektiven Wärmetransports und der Kühlrate auf das initiale Korngefüge

Kühlraten in der Gaskühlplatte erfolgt im Bereich zwischen 0,07 bis 4K/min. Dies entspricht einer Kühlgasmenge zwischen 0 bis 50m_n³/h. Für die Untersuchung zum Einfluss des axialen Temperaturgradienten werden die in Kapitel 4.1 bestimmten Extrema verwendet. In Abhängigkeit der eingestellten Phasenverschiebung an den Seitenheizern beträgt der minimale axiale Temperaturgradient 0,5K/cm bzw. der maximale axiale Temperaturgradient 2,5K/cm.

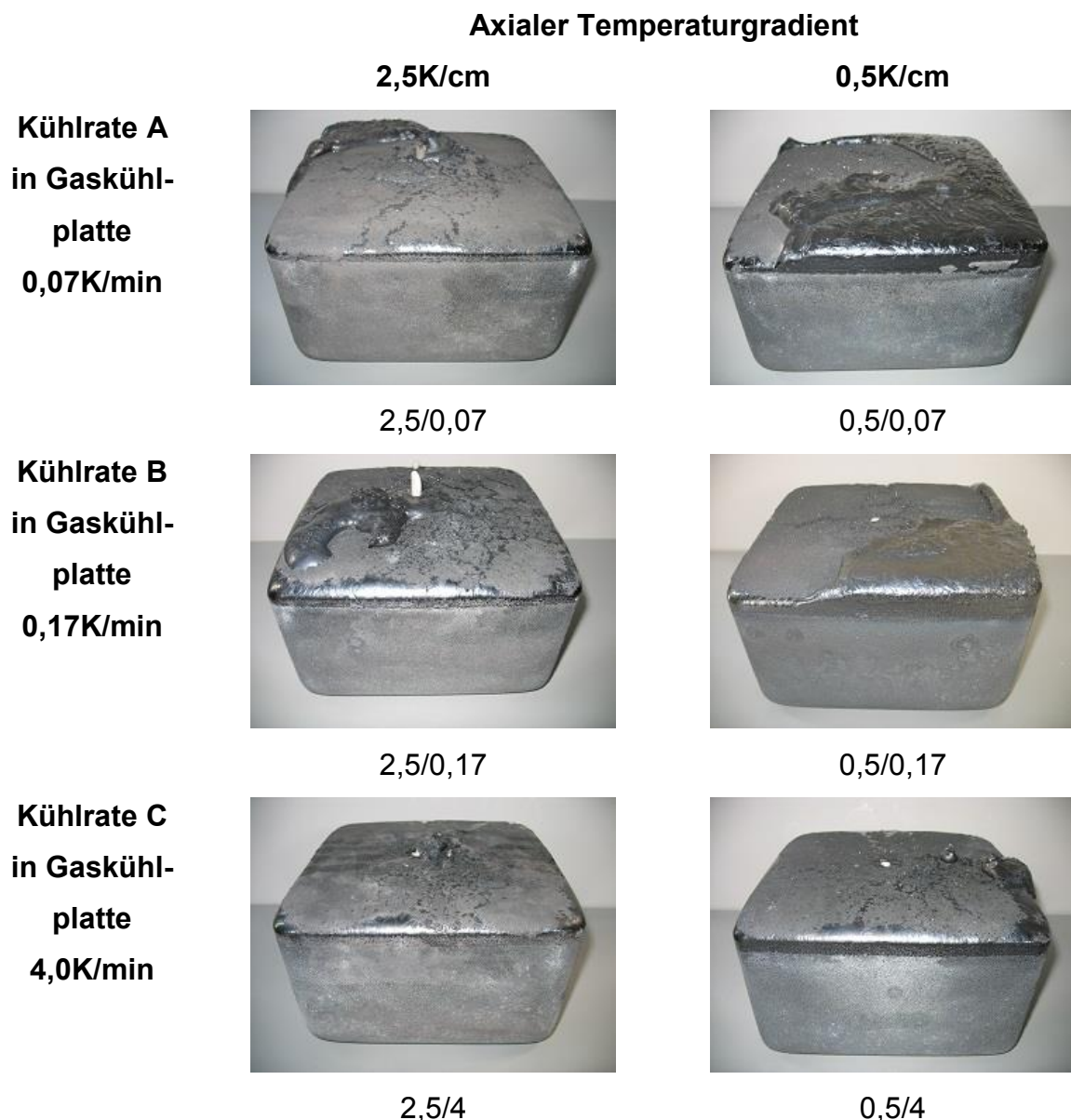


Abb. 4.4: Übersicht über die sechs gezüchteten Kristalle, an denen die Kühlrate in der Schmelze und die Schmelzunterkühlung in Abhängigkeit des axialen Temperaturgradienten in der Schmelze sowie der Kühlrate in der Gaskühlplatte bestimmt wurden

4.2 Variation der Kühlrate

Die Bestimmung der Kühlrate in der Schmelze erfolgt über das Thermoelement M1 (siehe Abb. 4.1), welches den Temperaturverlauf im Tiegelzentrum 5mm über den Boden in einem Alsintrohr detektiert hat. Die Schmelzunterkühlung wird ebenfalls an diesem Thermoelement ermittelt, wobei das Alsintrohr anschließend in den Kristall eingewachsen wird. Die insgesamt sechs gezüchteten Kristalle sind in der Abb. 4.4 dargestellt. Der Name des Kristalls setzt sich zusammen aus dem verwendeten axialen Temperaturgradienten an erster Stelle, gefolgt von der Kühlrate in der Gaskühlplatte an zweiter Stelle.

Die detektierten Temperaturprofile am Thermoelement M1 in Abhängigkeit des axialen Temperaturgradienten in der Schmelze sowie der Kühlrate in der Gaskühlplatte sind in der Abb. 4.5 gezeigt. Die grünen Kurven zeigen dabei den Temperaturabfall bei einem axialen Temperaturgradienten von 0,5K/cm, wohingegen die roten Kurven bei einem Temperaturgradienten von 2,5K/cm in der Schmelze aufgenommen wurden. Die Zeitpunkte x1-x3 bzw. y1-y3 beschreiben das Einsetzen der Kristallisation bei einem axialen Temperaturgradient von 2,5K/cm bzw. 0,5K/cm. Auf Grund der unterschiedlichen Kühlraten treten diese Zeitpunkte bis zu 12 Stunden voneinander entfernt auf. Um die Kurven dennoch miteinander vergleichen zu können, sind die Temperaturverläufe zeitlich verschoben dargestellt. Bei konstantem axialen Temperaturgradienten setzt die Keimbildung immer zuerst bei der höchsten Kühlrate ein. Wie in Kapitel 4.1 gezeigt, ist die Ausgangstemperatur am Tiegelboden bei einem axialen Temperaturgradient von 0,5K/cm auf Grund der erhöhten Schmelzkonvektion um 13K höher als bei einem Gradienten von 2,5K/cm. Dadurch erfolgt bei vergleichbarer Kühlrate die Kristallisation bei den grünen Kurven bis zu vier Stunden später.

Für die Bestimmung der Kühlraten in der Schmelze wird der Zeitbereich nach der Homogenisierungsphase bis zum Einsetzen der Kristallisation (Zeitpunkte x1-x3 bzw. y1-y3) ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.4 aufgeführt. Darin wird deutlich, dass sich bei gleicher Kühlrate in der Gaskühlplatte die gemessenen Kühlraten in der Schmelze in Abhängigkeit des axialen Temperaturgradienten geringfügig voneinander unterscheiden. Grund hierfür könnten die unterschiedlichen konvektiven Bedingungen sein. Die bestimmten Kühlraten in der Schmelze bei einem axialen Temperaturgradienten von 0,5K/cm waren immer etwas kleiner als die ermittelten Werte bei

4 Einfluss des konvektiven Wärmetransports und der Kühlrate auf das initiale Korngefüge

einem Temperaturgradienten von 2,5K/cm. Für die Kühlraten in der Gaskühlplatte von 0,07-0,17K/min sind die in der Schmelze ermittelten Werte vergleichbar. Bei einer Kühlrate von 4K/min in der Gaskühlplatte wird in der Schmelze jedoch nur ein Wert von maximal 1,5K/min gemessen. Grund dafür ist die geringe Wärmeleitfähigkeit des Tiegelbodens, welche die Kühlrate in der Schmelze limitiert.

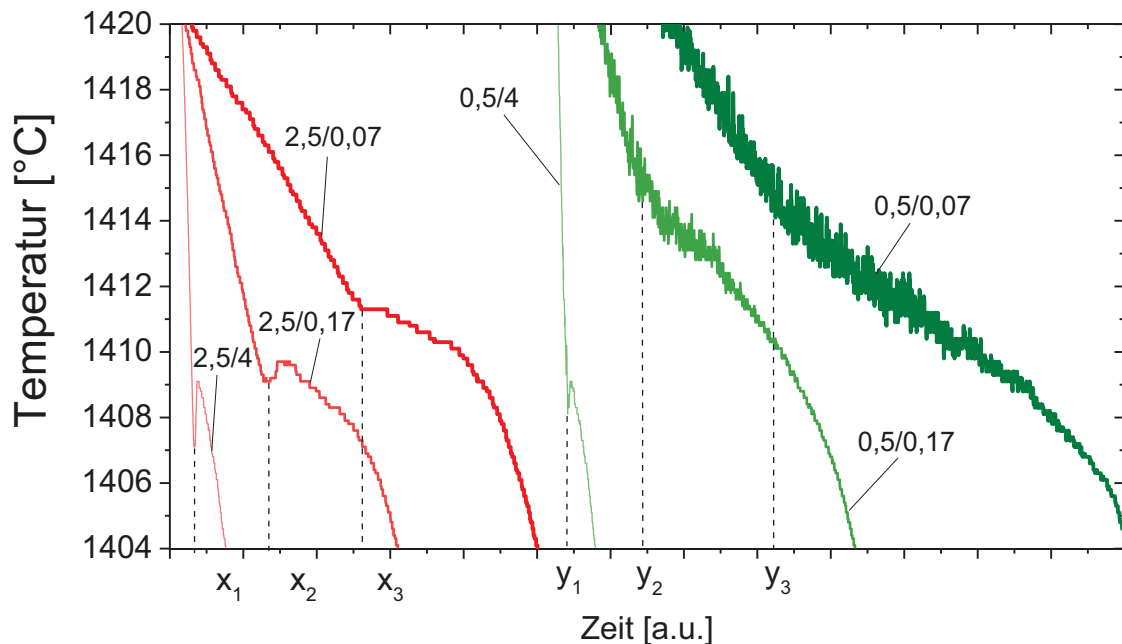


Abb. 4.5: Temperaturverlauf in der Schmelze 5mm über dem Tiegelboden in Abhängigkeit des axialen Temperaturgradienten in der Schmelze sowie der Kühlrate in der Gaskühlplatte

Wie im Abschnitt 2.1.1 beschrieben, verändert sich beim Einsetzen der Kristallisation der Verlauf des Temperaturprofils. Diese Zeitpunkte wurden in der Abb. 4.5 gekennzeichnet (Zeitpunkte x_1 - x_3 bzw. y_1 - y_3). Aus der Abb. 4.5 sind zwei Arten von Abkühlkurven zu erkennen. Bei 2,5/4, 2,5/0,17 und 0,5/4 tritt ein mehr oder weniger „scharfes T-Minimum“ auf, gefolgt von einem Temperaturanstieg. Bei 2,5/0,07, 0,5/0,17 und 0,5/0,07 erfolgt dagegen eine kontinuierliche Temperaturabnahme. Da sich hier kein Rekaleszenzverhalten zeigt, wird für diese Fälle eine Unterkühlung ΔT von 0K angenommen. Die aus den anderen Temperaturprofilen bestimmten Unterkühlungen ΔT sind ebenfalls in der Tab. 4.4 aufgeführt. Auf Grund des Abstandes von 5mm zum Tiegelboden sind die experimentell ermittelten Werte wahrscheinlich kleiner als die wahren Unterkühlungen direkt am Tiegelboden.

4.3 Bestimmung des initialen Korngefüges

Im Fall einer Phasenverschiebung von 180° und geringer Konvektionsstärke, d. h. bei einem axialen Temperaturgradienten von $2,5\text{K/cm}$, wird die geringste Unterkühlung von 0K bei der minimalen Kühlrate von $0,07\text{K/min}$ detektiert. Eine Kühlrate von $1,5\text{K/min}$ erhöht dagegen die Unterkühlung in der Schmelze bis auf einen Wert von 2K . Die Ausprägung der Schmelzunterkühlung ist allerdings stark von den Konvektionsbedingungen in der Schmelze abhängig. Bei starker Durchmischung der Schmelze, die zu einem axialen Temperaturgradienten von $0,5\text{K/cm}$ führt, sind bei Abkühlraten von $0,07\text{K/min}$ und $0,17\text{K/min}$ keine Unterkühlungen mehr messbar und für 4K/min hat sich die Unterkühlung auf 1K halbiert. Im Folgenden wird gezeigt, wie sich diese Verhältnisse auf die Gefügestruktur auswirken

Tab. 4.4: Bestimmung der Kühlraten in der Schmelze sowie der Unterkühlungen ΔT in Abhängigkeit des axialen Temperaturgradienten in der Schmelze sowie der Kühlrate in der Gaskühlplatte

Axialer Temperatur- gradient in der Schmelze [K/cm]	Kühlrate [K/min]		Unterkühlung ΔT [K]
	Gaskühlplatte	Schmelze	
2,5	0,07	0,07	0
2,5	0,17	0,17	0,6
2,5	4,0	1,5	2,0
0,5	0,07	0,06	0
0,5	0,17	0,14	0
0,5	4,0	1,3	1,0

4.3 Bestimmung des initialen Korngefüges

Nach der Bestimmung der Kühlraten sowie der Unterkühlungen werden für die Untersuchung des initialen Korngefüges die Horizontalscheiben H1 aus den sechs Kristallen herauspräpariert. Da der Ankeimvorgang bei den gezüchteten Kristallen auf einer Si_3N_4 -Beschichtung stattfand, wird das initiale Korngefüge direkt am Kristallboden untersucht, der dafür angeschliffen wurde.

4 Einfluss des konvektiven Wärmetransports und der Kühlrate auf das initiale Korngefüge

In der Abb. 4.6 sind die initialen Korngefüge in Abhängigkeit des axialen Temperaturgradienten und der Kühlrate dargestellt. Zusätzlich ist die gemessene Unterkühlung mit aufgeführt. Die initialen Korngefüge, bei denen eine Unterkühlung auftrat, sind dabei rot umrandet. Bei den grün umrandeten Korngefügen wurde dagegen keine Unterkühlung detektiert. Nachdem sich die Keime gebildet haben, findet ein zweidimensionales Kornwachstum parallel zum Tiegelboden statt. In Abhängigkeit der Unterkühlung können dabei zwei morphologisch verschiedene initiale Korngefüge auftreten.

Wird keine Unterkühlung gemessen, entsteht ein globulitisches Gefüge. Die meisten Körner besitzen eine runde oder längliche Form. Eine bevorzugte Wachstumsrichtung wird nicht beobachtet. Im Vergleich zu dem dendritischen Gefüge weist dieses Gefüge eine höhere Anzahl an kleineren Körnern auf. Die Körner scheinen aber größer zu sein, als bei HPM-Si.

Das Gefüge mit Dendriten wird dann beobachtet, wenn eine merkliche Unterkühlung gemessen wurde. Die tannenbaumartige Gefügestruktur setzt sich dabei aus mehreren Einzeldendriten zusammen. Jeder Dendrit besteht aus einem Stamm (rote Linie), auch Primärarm genannt, welcher in der Abbildung rot gekennzeichnet ist. Die Länge dieser Primärarme erstreckt sich über mehrere Zentimeter. Mit zunehmender Unterkühlung treten vermehrt Dendritenäste, sogenannte Sekundär- (blaue Linie) und Tertiärarme (grüne Linie) auf. Ausgehend vom Dendritenstamm wachsen diese parallel zueinander und werden ebenfalls mehrere Zentimeter lang.

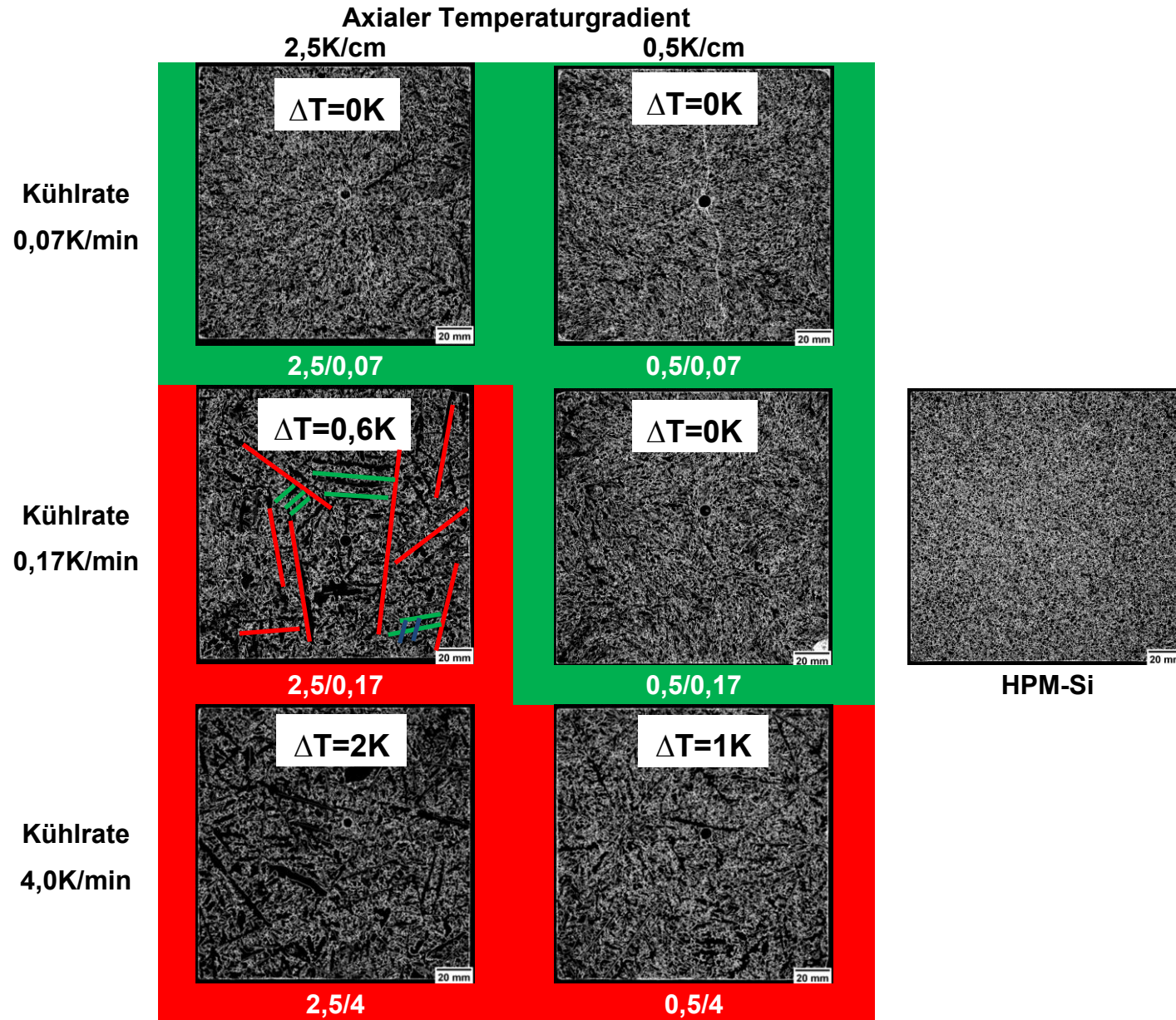


Abb. 4.6: Übersicht über die sechs H1 Scheiben in Abhängigkeit des axialen Temperaturgradienten sowie der Kühlrate in der Gas-
 kühlplatte im Vergleich zu HPM-Si; Dendritische Gefüge sind rot, globulitische Gefüge grün umrandet. An der Probe 2,5/0,17 sind bei-
 spielhaft der Dendritenstamm (rot) sowie die Sekundär- (blau) und Tertiärarme (grün) exemplarisch dargestellt.

4 Einfluss des konvektiven Wärmetransports und der Kühlrate auf das initiale Korngefüge

Der Dendritenflächenanteil, welcher mit Hilfe des Korngrößendetektors der Firma Intego bestimmt wurde, ist in Abhängigkeit der detektierten Unterkühlung in der Tab. 4.5 dargestellt. Bei einer Unterkühlung von $\geq 0,6\text{K}$ liegt dieser bei ca. 50%. In den Fällen, in denen keine Unterkühlung am Thermoelement detektiert wurde, liegt der Wert bei unter 5%.

Tab. 4.5: Dendritenflächenanteil in Abhängigkeit der detektierten Unterkühlung

Axialer Temperatur- gradient in der Schmelze	Kühlrate in der Gaskühlplatte	Unterkühlung ΔT	Dendriten- flächenanteil
[K/cm]	[K/min]	[K]	[%]
2,5	0,07	0	4 \pm 1
2,5	0,17	0,6	42 \pm 8
2,5	4,0	2,0	48 \pm 10
0,5	0,07	0	2 \pm 1
0,5	0,17	0	3 \pm 1
0,5	4,0	1,0	53 \pm 11

Für die statistische Auswertung der Korngröße wird im Folgenden die Korngrößenverteilung auf den Horizontalscheiben H1 mit Hilfe eines Box-Plot-Diagramms dargestellt (siehe Abb. 4.7). Die untere horizontale Linie charakterisiert das 25% Quantil, die mittlere den Median, die obere das 75% Quantil, die Whisker die einfache Standardabweichung sowie das leere Quadrat das arithmetische Mittel. Um die Einheitlichkeit der Korngrößenverteilung zu beschreiben, wurde der Variationskoeffizient CV bestimmt. Dieser wird in Form der roten gefüllten Quadrate visualisiert.

Wie in der Abb. 4.7 zu sehen ist, besitzt der HPM-Si Referenzkristall die geringste durchschnittliche Korngröße mit ca. 1mm^2 sowie die homogenste Orientierungsverteilung mit einem CV_{GS} -Wert von 1,4. Die Gefüge, welche diesen Werten am nächsten kommen, kristallisierten auf der Si_3N_4 -Beschichtung bei einer Kühlrate von $0,07\text{K/min}$. Unabhängig vom axialen Temperaturgradienten nehmen mit zunehmender Kühlrate die durchschnittliche Korngröße sowie der Variationskoeffizient zu. Bei

4.3 Bestimmung des initialen Korngefüges

einer vergleichbaren Kühlrate in der Gaskühlplatte führt ein axialer Temperaturgradient von 2,5K/cm zu größeren Körnern und einem größeren Variationskoeffizienten als bei einem axialen Temperaturgradienten von 0,5K/cm.

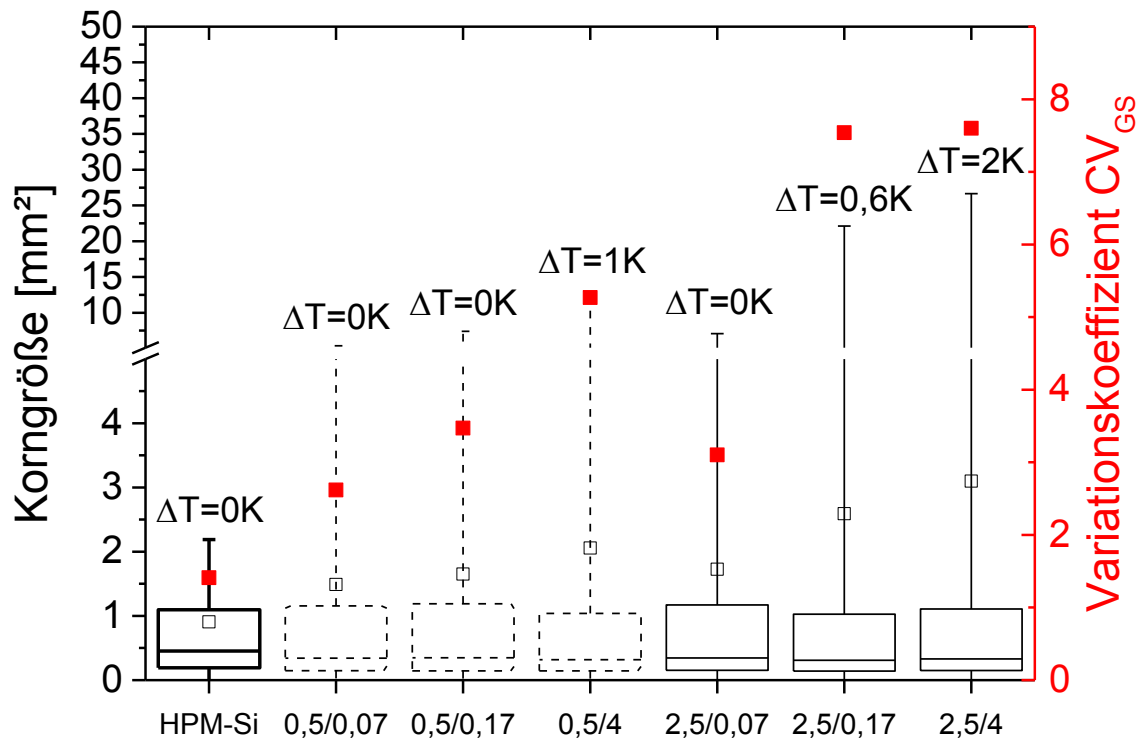


Abb. 4.7: Korngrößenverteilung und Variationskoeffizient in Abhängigkeit des axialen Temperaturgradienten in der Schmelze sowie der Kühlrate in der Gaskühlplatte, im Vergleich mit dem HPM-Si Referenzkristall

Nach der Bestimmung der Korngrößenverteilung werden nun die Dendritenanzahl und deren Größe in Abhängigkeit des axialen Temperaturgradienten in der Schmelze sowie der Kühlrate in der Gaskühlplatte untersucht. Dafür wurden die Probenoberflächen, wie im Kapitel 3.2.3 beschrieben, präpariert und charakterisiert.

In der Abb. 4.8 ist die Anzahl der Dendriten über die Dendritenlänge in Abhängigkeit des axialen Temperaturgradienten in der Schmelze sowie der Kühlrate in der Gaskühlplatte aufgetragen. Bei einer geringen Kühlrate von 0,07K/cm und einer Unterkühlung von 0K besitzen die Dendriten eine Länge zwischen 1-3cm. Die Anzahl variiert dabei zwischen 5-10 Dendriten.

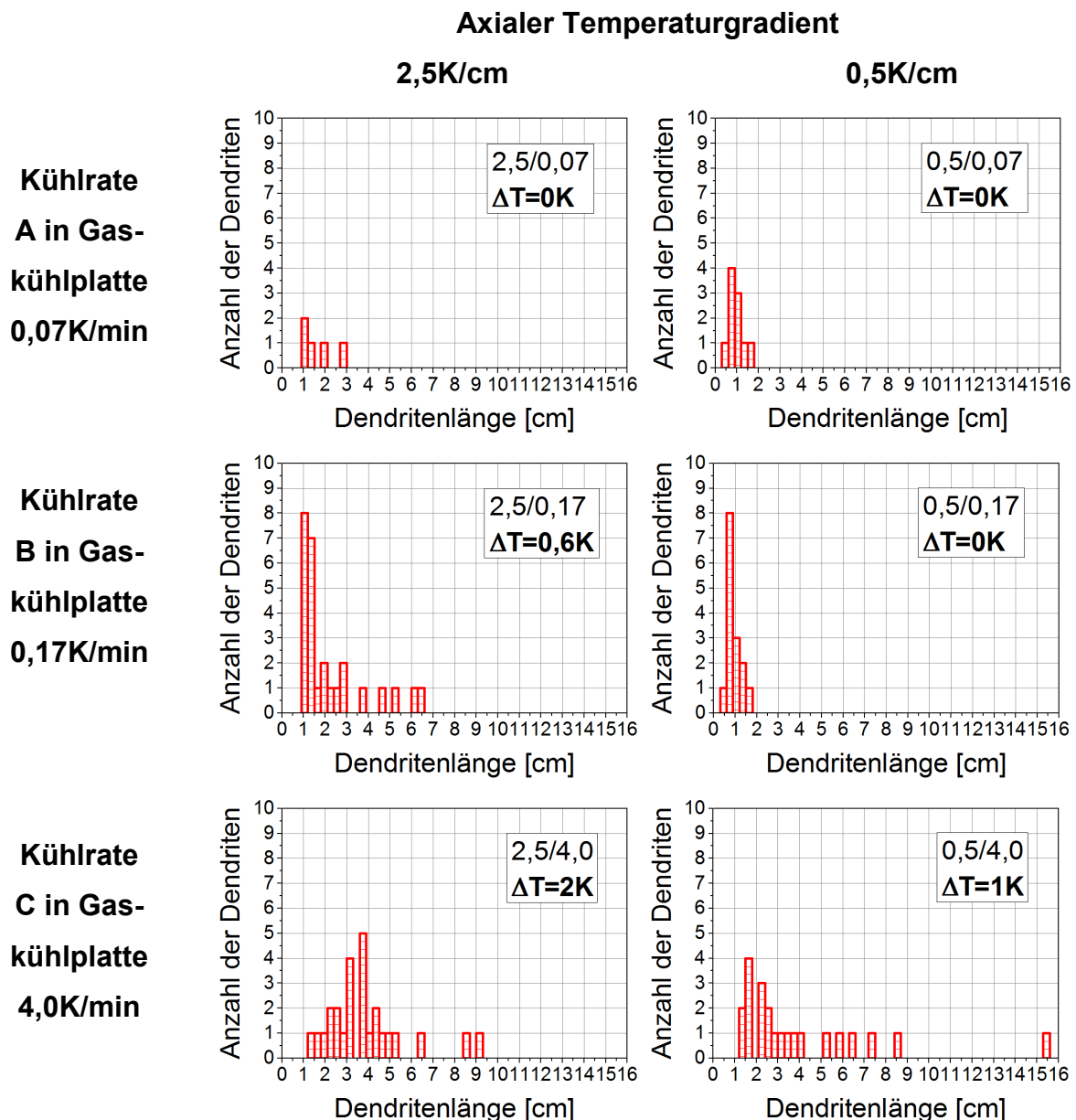


Abb. 4.8: Anzahl der Dendriten aufgetragen über die Dendritenlänge in Abhängigkeit des axialen Temperaturgradienten in der Schmelze sowie der Kühlrate in der Gaskühlplatte

Mit steigender Unterkühlung nimmt die Anzahl der langen Dendriten zu. Bei einer Kühlrate von 4K/min und einer Unterkühlung zwischen 1-2K werden bis zu 9cm lange, in Einzelfällen sogar über 15cm lange Dendriten beobachtet. Bei einer Kühlrate von 0,17K/min unterscheidet sich sowohl die Anzahl als auch die Länge der Dendriten in Abhängigkeit von der bestimmten Unterkühlung. Während bei einer Unterkühlung von 0,6K (2,5K/cm) die Dendriten eine Länge von bis zu 7cm aufweisen, werden bei einer Unterkühlung von 0K (0,5K/cm) nur noch 1-2cm lange Dendriten beobachtet.

4.3 Bestimmung des initialen Korngefüges

tet. Ebenfalls nimmt die Anzahl der Dendriten bei höherer Unterkühlung zu. Bei einer Unterkühlung von 0K wurden 15 Dendriten gezählt. Dagegen erhöhte sich die Anzahl bei einer Unterkühlung von 0,6K auf 27 Dendriten. Somit konnte gezeigt werden, dass die Anzahl der Dendriten als auch deren Länge mit steigender Unterkühlung zunimmt.

Neben der initialen Gefügestruktur wird an den Kristallen 2,5/0,07 und 2,5/4 sowohl die Orientierungsverteilung als auch die Korngrenztypbeziehung an der Horizontalscheibe H2 nach 20mm Kornwachstum bestimmt und mit dem HPM-Si Material verglichen. Diese Kristalle wurden ausgewählt, da sie im Vergleich zum HPM-Si Referenzkristall mit der gleichen Phasenverschiebung an den Heizern gezüchtet wurden und die größten Unterschiede in der initialen Gefügestruktur aufweisen. In der Abb. 4.9 ist die Orientierungsverteilung der drei Kristalle jeweils in einem Eulerdreieck dargestellt. Die Miller'schen Indizes hkl sind bis 10 indiziert. Der Mittelpunkt der Kreise stellt die detektierte Kristallorientierung dar und der Durchmesser des Kreises ist ein Maß für den Flächenanteil der Orientierung. Zusätzlich wird der Variationskoeffizient CV_{GO} bestimmt, um eine Aussage über die Homogenität der Orientierungsverteilung treffen zu können.

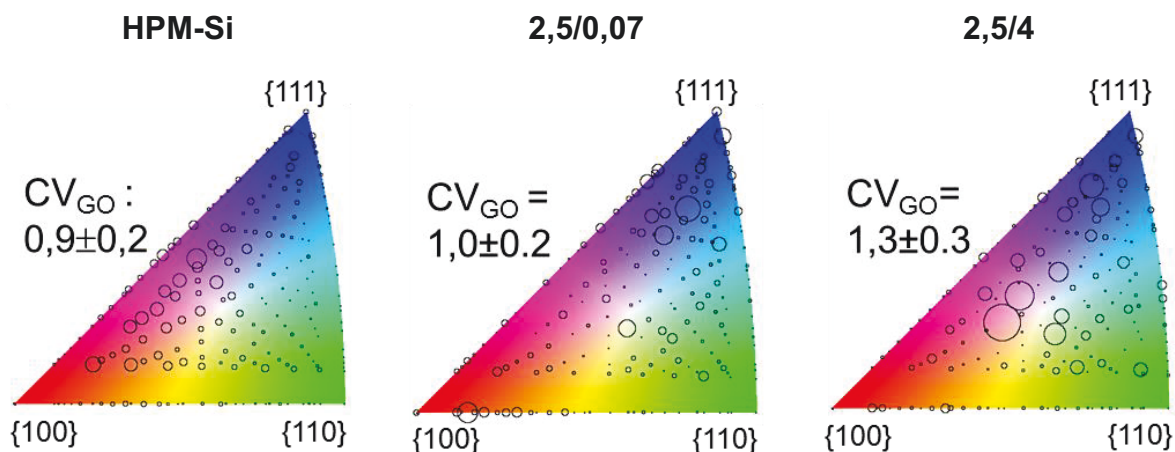


Abb. 4.9: Orientierungsverteilung nach 20mm Kornwachstum, dargestellt in jeweils einem Eulerdreieck in Abhängigkeit der Kühlrate im Vergleich zu HPM-Si

Die homogenste Verteilung mit einem CV_{GO} von 0,9 liegt bei dem HPM-Si Material vor. Das Eulerdreieck weist die höchste Anzahl an Kreisen auf, deren Durchmesser

4 Einfluss des konvektiven Wärmetransports und der Kühlrate auf das initiale Korngefüge

sich nur geringfügig voneinander unterschieden. Eine ebenfalls homogene Orientierungsverteilung mit einem CV_{GO} -Wert von 1,0 wird bei geringer Kühlrate von 0,07K/min detektiert. Die inhomogenste Orientierungsverteilung wird dagegen bei einer erhöhten Kühlrate von 4K/min beobachtet. Bei einem CV_{GO} -Wert von 1,3 nimmt die Variation des Kreisdurchmessers zu und es kommt vermehrt zu Überschneidungen der Kreise. Bei dieser Probe beträgt der Flächenanteil an Dendriten in der initialen Gefügestruktur ca. 50%. Da Dendriten nur in bevorzugte Richtungen wachsen, nimmt die Homogenität der Orientierungsverteilung ab und der CV_{GO} -Wert steigt an. Die Analyse der Orientierungsverteilung in Kombination mit der Bestimmung des CV_{GO} -Werts sind daher sinnvolle Verfahren, um ein initiales Dendritenwachstum nachzuweisen.

Für benachbarte Körner wird neben der Kornorientierung auch die Korngrenzbeziehung bestimmt, die in der Abb. 4.10 aufgetragen ist. Dargestellt werden die $\Sigma 3$, die Summe der $\Sigma 9$ und $\Sigma 27$, andere Σ und random-Korngrenzen. Der größte random-Korngrenzenlängenanteil wird mit ca. 70% bei dem HPM-Si Material detektiert. Der Längenanteil an $\Sigma 3$ Korngrenzen liegt hier unter 20%, der $\Sigma 9$ und $\Sigma 27$ sowie der anderen Σ Korngrenzenlängenanteil jeweils unter 10%.

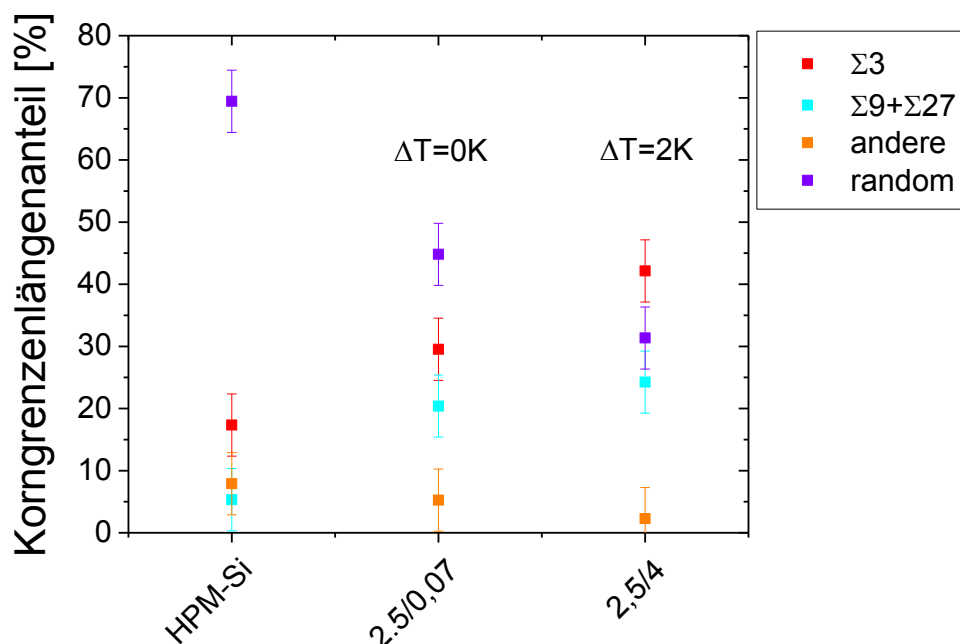


Abb. 4.10: Korngrenzenlängenanteil nach 20mm Kornwachstum in Abhängigkeit der Kühlrate im Vergleich zu HPM-Si

In Abhängigkeit der Kühlrate und der damit verbundenen Unterkühlung ist zu erkennen, dass deren Erhöhung zu einer Zunahme des $\Sigma 3$ Korngrenzenlängenanteils von 30% auf 40% führt. Während die Summe des $\Sigma 9$ und $\Sigma 27$ Korngrenzenlängenanteils ebenfalls zunimmt, fällt der random-Korngrenzenlängenanteil von 45% auf 30% ab. Der Anteil anderer Σ Korngrenzen verändert sich nicht und liegt jeweils unter 10%.

4.4 Diskussion

In diesem Kapitel wurden der Einfluss des konvektiven Wärmetransports und der Kühlrate auf die initiale Gefügestruktur untersucht. Die Keimbildung fand bei allen Experimenten auf dem Tiegelboden auf einer Si_3N_4 -Beschichtung statt. Dabei konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung der Kühlrate auf 4K/min in der Gaskühlplatte bei einem axialen Temperaturgradienten von 2,5K/cm zu einer Maximierung der Unterkühlung von 2K führt. Eine Reduzierung der Kühlrate bei vergleichbaren Konvektionsbedingungen minimiert dagegen die Schmelzunterkühlung. Bei einer Kühlrate von 0,17K/min wurde am Thermoelement eine Unterkühlung von 0,6K detektiert, während eine Kühlrate von 0,07K/min zu keiner messbaren Unterkühlung führte. Im Vergleich zum HPM-Si Referenzkristall wiesen alle untersuchten Gefüge eine größere durchschnittliche Korngröße sowie eine inhomogenere Korngrößenverteilung auf. Begründet liegt dieses Ergebnis in den unterschiedlichen Wachstumsprozessen. Während beim Ankeimprozess auf der Si_3N_4 -Beschichtung die Si-Keime zunächst gebildet werden müssen, wachsen die Si-Körner beim HPM-Si Kristall epitaktisch. Da für diesen Vorgang keine Aktivierungsenergie oder Unterkühlung erforderlich sind [123], kann das Wachstum von Dendriten unterbunden werden.

Um die initiale Keimbildung und das Kornwachstum auf einer Si_3N_4 Beschichtung entlang des Tiegelbodens nach dem Modell der klassischen Keimbildung beschreiben zu können, benötigt man neben der Größe der Unterkühlung zusätzlich die Größen der Keimbildungsenergie, des Keimbildungsradius und der Keimbildungsrate. Diese drei Größen sind allerdings direkt von der Unterkühlung abhängig (siehe Abschnitt 2.1). Eine einfache Abschätzung, welchen Einfluss eine Erhöhung der Unterkühlung auf die Keimbildungsenergie, den Keimbildungsradius und die Keimbildungsrate hat, ist in der Tab. 4.6 dargestellt. Daraus ist zu entnehmen, dass bei einer

4 Einfluss des konvektiven Wärmetransports und der Kühlrate auf das initiale Korngefüge

geringeren Unterkühlung (ΔT_1) auf Grund der geringeren Keimbildungsrate (J_1) weniger Keime gebildet werden können. Daher sollte das initiale Korngefüge eine geringe Korndichte aufweisen. Im Vergleich dazu nimmt die Keimbildungsrate bei einer hohen Unterkühlung (ΔT_3) zu, wodurch die Korndichte erhöht werden sollte. Die Bestimmung der initialen Kornanzahl und Korngrößenverteilung zeigt aber den gegenläufigen Trend. Dabei wurden die größte Korndichte und die geringste Korngröße bei der geringsten Unterkühlung detektiert. Eine Erhöhung der Unterkühlung führt dagegen zu einer Zunahme der Korngröße und einer Abnahme der Korndichte. Demzufolge ist der Parameter Unterkühlung nicht der einzige, welcher für die Ausbildung der initialen Gefügestruktur verantwortlich ist.

Tab. 4.6: Abhängigkeit der Keimbildungsenergie, des Keimbildungsradius und der Keimbildungsrate von der Schmelzunterkühlung ΔT

Benetzungswinkel der Si_3N_4 -Beschichtung [°]	Unterkühlung ΔT [K]	Kritische Keimbildungsenergie ΔG^* [J]	Kritischer Keimbildungsradius r^* [m]	Keimbildungsrate J [Keime/s]
140	ΔT_1	ΔG^{*1}	r^{*1}	J_1
140	$\Delta T_2 > \Delta T_1$	$\Delta G^{*2} < \Delta G^{*1}$	$r^{*2} < r^{*1}$	$J_2 > J_1$
140	$\Delta T_3 > \Delta T_2 > \Delta T_1$	$\Delta G^{*3} < \Delta G^{*2} < \Delta G^{*1}$	$r^{*3} < r^{*2} < r^{*1}$	$J_3 > J_2 > J_1$

Wie im Abschnitt 2.2.1 erläutert, wird der initiale Wachstumsprozess ebenfalls von der Wachstumszeit als auch von der Wachstumsgeschwindigkeit beeinflusst. Somit kann der Ablauf der Phasenumwandlung von flüssig nach fest mit Hilfe der Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow- (JMAK-) Gleichung (siehe Formel 2.37 und Formel 2.38) dargestellt werden. Da diese Gleichung aber lediglich für isothermale Zustandsänderungen quantitativ anwendbar ist, die Unterkühlungstemperatur sich während der Phasenumwandlung aber verändert, erfolgt lediglich eine qualitative Beschreibung des Phasenübergangs. Die Bestimmung der Wachstumszeit erfolgte an Hand der

4.4 Diskussion

gemessenen Rekaleszenzkurven. Die längste Wachstumszeit wurde dabei bei der geringsten Schmelzunterkühlung bestimmt, die geringste Wachstumszeit dagegen bei der höchsten Unterkühlung. Für die Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit wird der von Fujiwara [31] experimentell ermittelte Zusammenhang zwischen der Wachstumsgeschwindigkeit v und Unterkühlung ΔT (siehe Formel 4.1) verwendet, wobei die Wachstumsgeschwindigkeit v in $\mu\text{m/s}$ angegeben wird. Eine Erhöhung der Unterkühlung führt demzufolge zu einer Zunahme der Wachstumsgeschwindigkeit.

$$v = 7,5 \cdot \Delta T \quad \text{Formel 4.1}$$

Tab. 4.7: Qualitative Werte für die Berechnung der JMAK-Gleichung

Unterkühlung ΔT [K]	Keimbildungsrate J [Keime/s]	Wachstumsrate [$\mu\text{m/s}$]	Wachstumszeit [s]
ΔT_1	J_1	v_1	t_1
$\Delta T_2 > \Delta T_1$	$J_2 > J_1$	$v_2 > v_1$	$t_2 < t_1$
$\Delta T_3 > \Delta T_2 > \Delta T_1$	$J_3 > J_2 > J_1$	$v_3 > v_2 > v_1$	$t_3 < t_2 < t_1$

Die Werte für die Berechnung der JMAK-Gleichung sind in der Tab. 4.7 aufgeführt. Der daraus ermittelte zeitliche Verlauf der Phasenumwandlung von fest nach flüssig ist in der Abb. 4.11 wiedergegeben. Die grüne Kurve zeigt dabei den Verlauf bei der höchsten Unterkühlung ΔT_3 , die blaue bei einer mittleren Unterkühlung ΔT_2 sowie die rote bei der geringsten Unterkühlung ΔT_1 . Bei der Unterkühlung ΔT_3 werden auf Grund der höheren Keimbildungsrate zu Beginn der Erstarrung die meisten Körner gebildet. Diese wachsen aber sehr schnell, wodurch sich ein dendritisches Korngefüge mit großen Körnern ausbildet. Durch die hohe Wachstumsgeschwindigkeit ist zum Zeitpunkt t_3 die Bildung der initialen Gefügestruktur bereits vollständig abgeschlossen und es können keine neuen Keime mehr gebildet werden. Ab diesem Zeitpunkt bleiben sowohl die Korngröße als auch die Anzahl der Körner konstant.

4 Einfluss des konvektiven Wärmetransports und der Kühlrate auf das initiale Korngefüge

Im Vergleich nimmt bei einer Unterkühlung ΔT_1 die Keimbildungsrate auf Grund der reduzierten Unterkühlung tendenziell ab, was zu einer geringen Anzahl initialer Keime führt. Allerdings wachsen die Körner durch die geringere Unterkühlung deutlich langsamer. Dadurch können bis zum Zeitpunkt t_1 zusätzliche Keime gebildet werden, wodurch die Kornanzahl zunimmt. Durch die reduzierte Unterkühlung wird zusätzlich das dendritische Wachstum unterdrückt. Somit führt eine geringere Schmelzunterkühlung zu einer höheren Kornanzahl bei gleichzeitig geringerer Korngröße. An Hand der Orientierungsmessung wurde ebenfalls festgestellt, dass dieses Gefüge eine homogenere Orientierungsverteilung aufwies, welche vergleichbar war zu dem HPM-Si Material. Durch die Unterdrückung des Dendritenwachstums konnte die Bildung von $\Sigma 3$ Korngrenzen reduziert und der random-Korngrenzenlängenanteil erhöht werden. Dieser lag allerdings noch deutlich unter dem des HPM-Si Referenzkristalls. Des Weiteren erhöht sich auf Grund der erhöhten Abkühlzeit die Prozesszeit um mehrere Stunden, wodurch mehr Verunreinigungen aus dem Tiegel bzw. der Tiegelbeschichtung in der Schmelze gelöst werden können. Daher ist die Herstellung von multikristallinen Siliciumkristallen mit reduzierten Kühlraten keine industrierelevante Alternative zum HPM-Si Material.

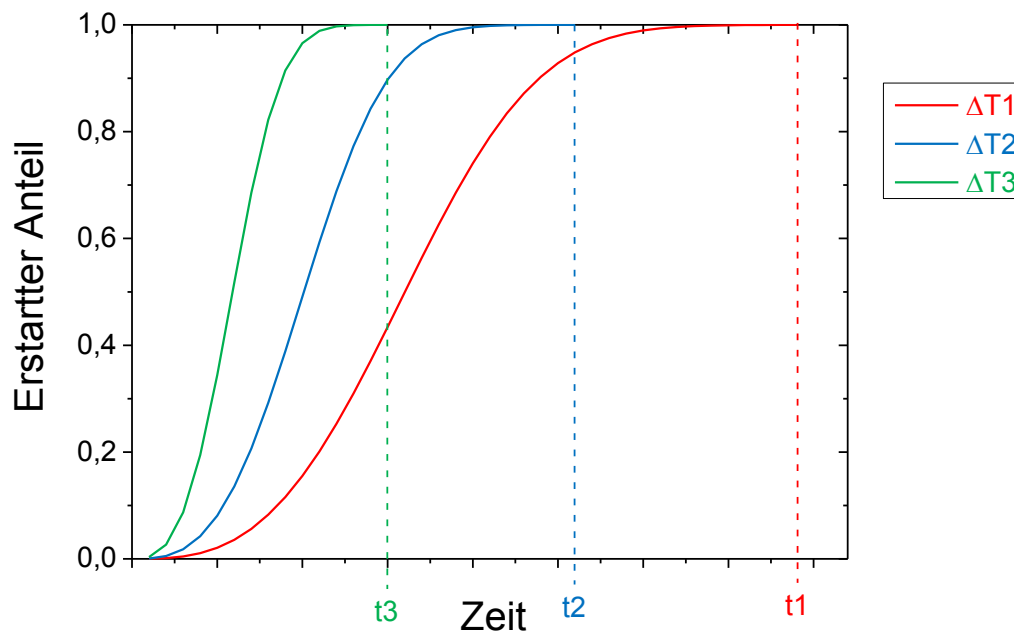


Abb. 4.11: Ablauf des Phasenübergangs von fest nach flüssig in Abhängigkeit der Schmelzunterkühlung

5 Experimentelle Methodik 2

Im Kapitel 4 wurde gezeigt, dass das initiale Korngefüge, angekeimt auf einer Si_3N_4 -Beschichtung, durch die Variation der Kühlrate beeinflusst werden kann. Eine geringe Kühlrate führt dabei zu reduzierten Unterkühlungen, die ein Wachstum von Dendriten verhindert, sodass ein feinkörniges initiales Korngefüge entstehen kann. Eine zum HPM-Si Referenzkristall vergleichbare Gefügestruktur konnte allerdings nicht erzielt werden. Eine weitere Möglichkeit die initiale Gefügestruktur zu beeinflussen bietet der Einsatz einer Fremdkeimvorlage, welche gegenüber der Siliziumschmelze einen geringeren Kontaktwinkel aufweist als die Si_3N_4 -Beschichtung. Auf Grund der reduzierten Grenzflächenenergie zwischen der Oberfläche des Fremdkeimbildners und des Keims reduziert sich die Keimbildungsenergie, wodurch bei gleicher Unterkühlung mehr Keime gebildet werden können. Um das Herauslösen des Kristalls nach der Kristallisation zu gewährleisten, wird die Fremdkeimvorlage am Tiegelboden auf die bereits vorhandene Si_3N_4 -Beschichtung aufgetragen. Dadurch werden das Anhaften des Kristalls am Tiegel und die daraus resultierende Rissbildung unterdrückt. In den folgenden Abschnitten wird die Herstellung verschiedener Fremdkeimvorlagen beschrieben sowie die Morphologie des Schichtaufbaus und das Benetzungsverhalten charakterisiert.

5.1 Herstellung einer Fremdkeimvorlage

Für die Herstellung einer Fremdkeimvorlage wurden drei Materialien, welche im Abschnitt 5.1.1 näher vorgestellt werden, verwendet. Voraussetzung für deren Einsatzfähigkeit waren dabei sowohl der geringere Benetzungswinkel gegenüber der Siliziumschmelze im Vergleich zur Si_3N_4 -Beschichtung als auch die Temperaturbeständigkeit bei über 1400°C . Des Weiteren soll der Verunreinigungseintrag aus der Fremdkeimvorlage die Kristallqualität nicht negativ beeinflussen. Die Beschreibung zur Herstellung der Fremdkeimvorlage erfolgt anschließend im Abschnitt 0.

5.1 Herstellung einer Fremdkeimvorlage

5.1.1 Ausgangspartikel

Die Materialien, welche die Kriterien einer Fremdkeimvorlage erfüllen, sind unter anderem Siliciumcarbid (SiC) und Siliciumdioxid (SiO₂). Sie sind hochtemperaturbeständig und der Benetzungswinkel gegenüber einer Siliciumschmelze liegt bei 90° oder darunter (siehe Tab. 5.1)

Tab. 5.1 Kontaktwinkel von flüssigem Silicium auf den eingesetzten Fremdkeimvorlagen

SiO ₂	SiC	Al ₂ O ₃
85° [124, 125]	8° [124]	86° [124]
93° [126]	2-30° [127]	97° [126]
87° [128, 129]	15° [130]	≈90° [131]
≈90° [131]	30°, 41° [132]	
83±4° [133]	36° [131]	
	36,5±2° [134]	

Da SiC- als auch SiO₂-Partikel in einer hohen Reinheit hergestellt werden, wird die Kontamination z.B. durch metallische Verunreinigungen in der Schmelze bzw. im Kristall verhindert. Lediglich die Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff können sowohl die Schmelze als auch den Kristall kontaminieren. Ein weiteres Einsatzkriterium bei den Materialien ist die Verfügbarkeit der Partikelgröße zwischen <1µm bis >1cm, wodurch der Einfluss der Partikelgröße auf die Gefügestruktur untersucht werden kann.

Eine weitere Fremdkeimvorlage, welche bei über 1400°C temperaturbeständig ist und einen Benetzungswinkel von ca. 90° gegenüber der Siliziumschmelze aufweist,

ist Aluminiumdioxid (Al_2O_3). Allerdings kontaminiert diese Fremdkeimvorlage sowohl die Schmelze als auch den Kristall mit Aluminium, was erhöhte Verluste des Zellwirkungsgrades einer Solarzelle zur Folge hat. Dennoch wird dieses Material als Modellschmelze eingesetzt, da vermutet wird, dass die Wärmeleitfähigkeit der Fremdkeimvorlage die Kühlrate am Tiegelinnenboden signifikant beeinflusst. Eine hohe Wärmeleitfähigkeit der Fremdkeimvorlage führt dabei zu einer höheren Kühlrate, als eine geringe. Da sich die Wärmeleitfähigkeiten von Al_2O_3 , SiC und SiO_2 unterscheiden, sollten bei vergleichbaren Eigenschaften der Fremdkeimvorlage (Schichtdicke, Rauheit, Benetzungswinkel, Partikelgröße) unterschiedliche Gefügestrukturen erzeugt werden.

SiC

SiC ist bis über 2000°C thermodynamisch stabil und tritt in kristalliner Form in zwei verschiedenen Modifikationen auf. Man differenziert zwischen der kubischen (β -SiC) und der hexagonalen (α -SiC) Phase. Beide Modifikationen kamen in den Experimenten zum Einsatz. Neben der Kristallstruktur unterscheiden sich die Partikel in ihrer Größenverteilung. Als charakteristische Größe wird in dieser Arbeit der d_{50} -Wert des Herstellers verwendet, der die mittlere Korngröße beschreibt. Die Aufnahmen der Partikelmorphologie bei vergleichbarer Vergrößerung sind für die verschiedenen Partikelgrößen in der Abb. 5.1 dargestellt. Unabhängig von ihrer Modifikation und Größe weisen alle SiC-Partikel eine eckige Form mit scharfen Kanten auf. Bei einer Partikelgröße kleiner $10\mu\text{m}$ kommt es zur Agglomeration der Teilchen. Diese sind rund und besitzen einen Durchmesser von mehreren $100\mu\text{m}$. In der Tab. 5.2 sind die Eigenschaften der verwendeten SiC-Partikel zusammengefasst. Die höchste Reinheit mit 6N (99,9999% SiC) weisen die SiC-Partikel des Herstellers C auf. Dagegen sind die SiC-Partikel von Hersteller A am stärksten verunreinigt. Ursache dafür sind vermutlich unterschiedliche Herstellungsverfahren.

5.1 Herstellung einer Fremdkeimvorlage

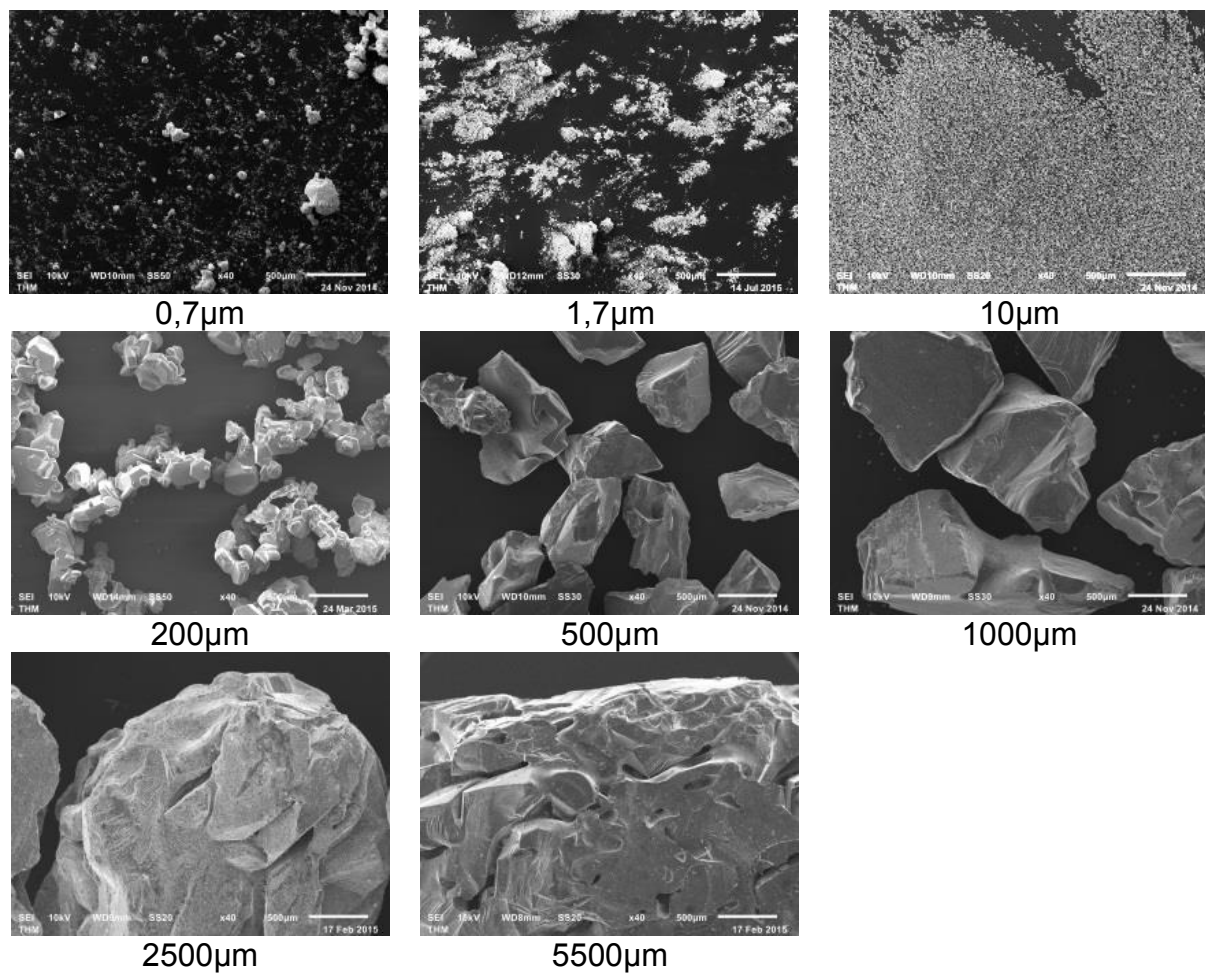


Abb. 5.1: REM-Aufnahmen der eingesetzten SiC-Partikel bei 40facher Vergrößerung; Der Wert unter den Aufnahmen gibt den d_{50} -Wert der Partikel an.

Tab. 5.2: Eigenschaften der verwendeten SiC-Partikel

Partikelgröße d_{50} -Wert [μm]	Morphologie	Phase	Hersteller	SiC-Gehalt [%]
0,7	kantig, stufig	α -SiC	A	96
1,7	kantig, stufig	β -SiC	B	99,995
10	kantig, stufig	α -SiC	A	99,3
200	kantig, stufig	α -SiC	C	99,9999
500	kantig, stufig	α -SiC	A	98,9
1000	kantig, stufig	α -SiC	A	99,2
2500	kantig, stufig	α -SiC	A	98,0
5500	kantig, stufig	α -SiC	A	98,0

SiO₂

SiO₂ ist bis über 1700°C thermodynamisch stabil und tritt sowohl in kristalliner als auch in amorpher Form auf. In den durchgeführten Experimenten wird amorphes SiO₂ verwendet. Dieses unterscheidet sich lediglich in seiner Partikelgrößenverteilung. Die REM-Aufnahmen bei vergleichbarer Vergrößerung sind für die verschiedenen Partikelgrößen in der Abb. 5.2 dargestellt. Unabhängig von der Größe weisen alle SiO₂-Partikel eine eckige Form mit scharfen Kanten auf. Partikel mit einer Größe von 3µm bilden dabei Agglomerate, welche einen Durchmesser von ca. 100µm aufweisen.

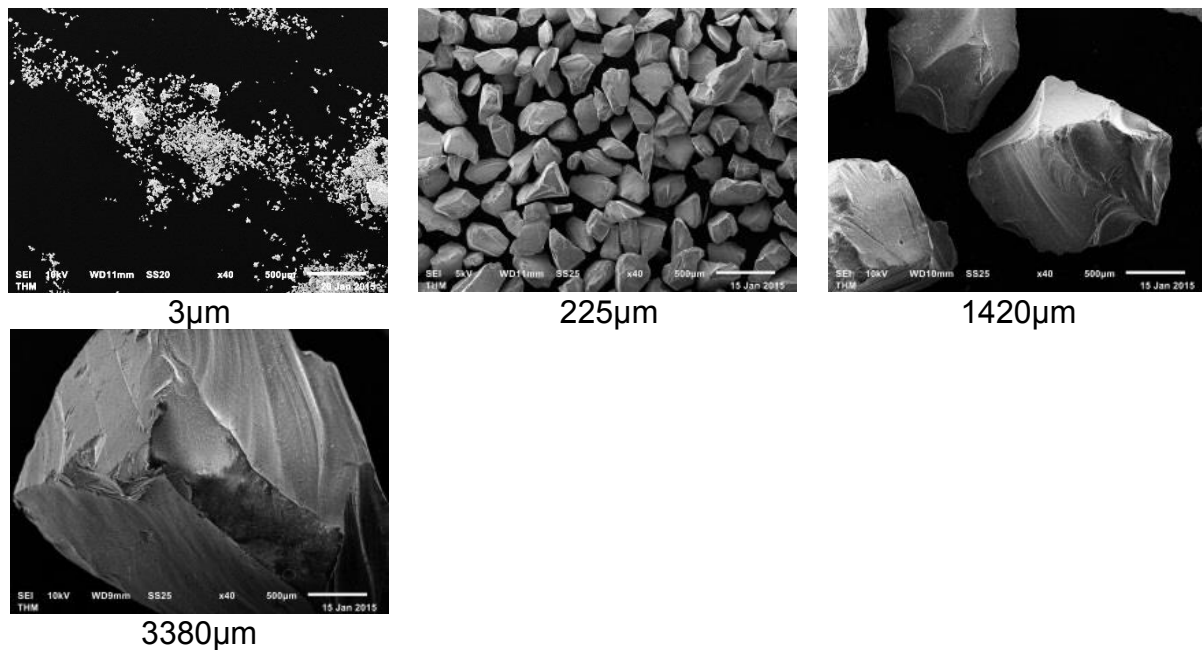


Abb. 5.2: REM-Aufnahmen der eingesetzten SiO₂-Partikel mit unterschiedlicher Größe bei 40facher Vergrößerung; Der Wert unter den Aufnahmen gibt den d₅₀-Wert der Partikel an.

In der Tab. 5.3 sind die Eigenschaften der verwendeten SiO₂-Partikel zusammengefasst. Unterschiede im Verunreinigungsgehalt treten bei den verschiedenen Partikelgrößen von Hersteller D nicht auf, der SiO₂-Gehalt beträgt konstant 99,9%.

5.1 Herstellung einer Fremdkeimvorlage

Tab. 5.3: Eigenschaften der verwendeten SiO₂-Partikel

Partikelgröße d ₅₀ -Wert [µm]	Morphologie	Phase	Hersteller	SiO ₂ -Gehalt [%]
3	kantig, stufig	amorph	D	99,9
225	kantig, stufig	amorph	D	99,9
1420	kantig, stufig	amorph	D	99,9
3380	kantig, stufig	amorph	D	99,9

Al₂O₃

Al₂O₃ liegt bis zu seinem Schmelzpunkt bei 2050°C in der trigonal rhomboedrischen (α-Al₂O₃) Modifikation stabil vor. Diese Phase wird auch als Korund bezeichnet und kommt in den durchgeführten Experimenten zum Einsatz.

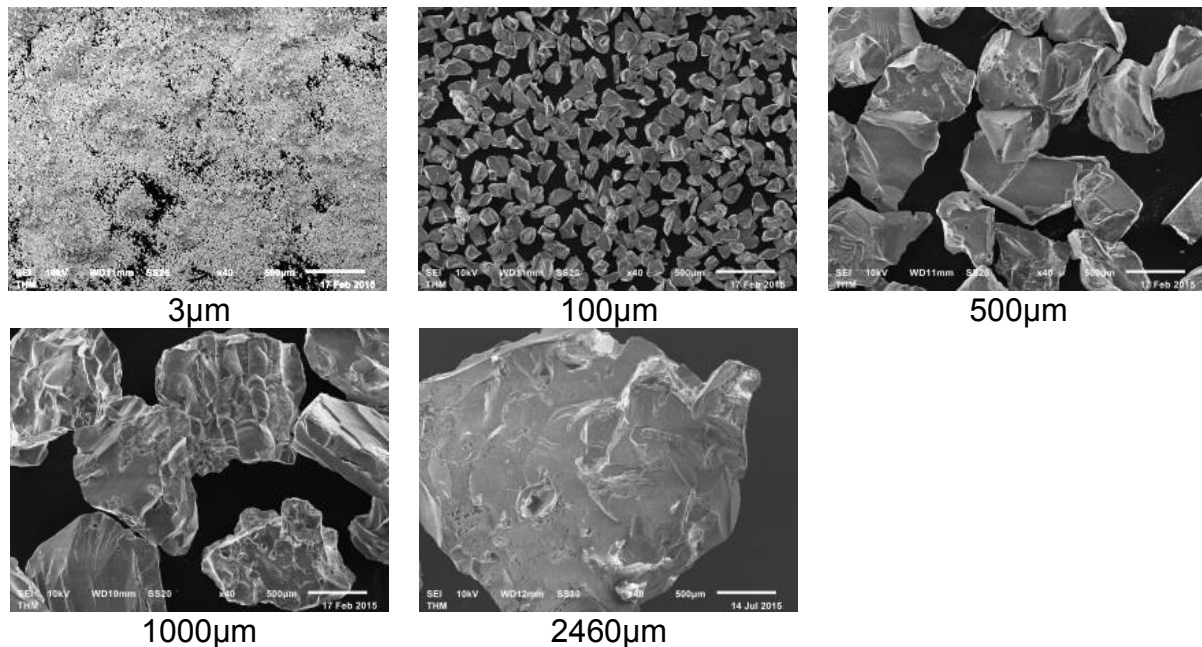


Abb. 5.3: REM-Aufnahmen der eingesetzten Al₂O₃-Partikel mit unterschiedlicher Größe bei 40facher Vergrößerung; Der Wert unter den Aufnahmen gibt den d₅₀-Wert der Partikel an.

Die eingesetzten Fremdkeimbilder unterscheiden sich nur in ihrer Partikelgrößenverteilung. Die REM-Aufnahmen bei vergleichbarer Vergrößerung sind für die verschiedenen Partikelgrößen in der Abb. 5.3 dargestellt. Unabhängig von der Größe weisen alle Al_2O_3 -Partikel eine eckige Form mit scharfen Kanten auf. Partikel mit einer Größe von $3\mu\text{m}$ bilden Agglomerate. Diese besitzen einen Durchmesser von ca. $100\mu\text{m}$. In der Tab. 5.4 sind die Eigenschaften der verwendeten Al_2O_3 -Partikel zusammengefasst. Unterschiede im Al_2O_3 -Gehalt treten bei dem Hersteller E nicht auf.

Tab. 5.4: Eigenschaften der verwendeten Al_2O_3 -Partikel

Partikelgröße d_{50} -Wert [μm]	Morphologie	Phase	Hersteller	Al_2O_3 -Gehalt [%]
3	kantig, stufig	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	E	99,7
100	kantig, stufig	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	E	99,7
500	kantig, stufig	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	E	99,7
1000	kantig, stufig	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	E	99,7
2460	kantig, stufig	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	E	99,7

5.1.2 Vorlagenvariation

Die Herstellung der Fremdkeimvorlagen mittels Partikel wird über zwei verschiedene Verfahren realisiert. Zum einen wird eine wasserbasierte Suspension aus den Partikeln hergestellt, welche anschließend mittels Sprühauftrag auf dem Tiegelboden aufgebracht wird. Zum anderen werden die Partikel in eine Si_3N_4 -basierte Suspension, welche vorweg auf den Tiegelboden gegossen wird, eingebettet. Voraussetzung bei beiden Möglichkeiten ist aber die Si_3N_4 -Beschichtung als Grundsicht unter der Fremdkeimvorlage, welche das Herauslösen des Kristalls nach der Kristallisation gewähren soll. Eine weitere Möglichkeit wäre, die Partikel lose auf den Tiegelboden zu streuen. Durch die Schmelzkonvektion ist die Ortstreue der Partikel aber nicht gegeben, wodurch diese Variante nicht zum Einsatz kommt.

Für die Herstellung der Fremdkeimvorlage mittels Sprühauftrag wird aus deionisiertem Wasser und den Partikeln eine Suspension mit einem Feststoffgehalt von 26

5.1 Herstellung einer Fremdkeimvorlage

Gewichtsprozent (Gew%) hergestellt. Dabei kommen allerdings nur Partikel mit einer mittleren Korngröße von kleiner $10\mu\text{m}$ zum Einsatz, da größere Partikel nicht dispergierbar sind. Das Wasser-Partikel-Gemisch wird anschließend mit Hilfe eines Magnetrührers für 10 Minuten in einem Becherglas bei 2000U/min gerührt. Innerhalb dieser Zeit lösen sich alle Agglomerate auf. Anschließend wird die Suspension manuell auf den Tiegelboden aufgesprüht.

Zur Herstellung einer eingebetteten Schicht wird zunächst aus deionisiertem Wasser und Si_3N_4 -Partikeln eine Suspension mit 26Gew% Feststoffanteil hergestellt. Diese wird ebenfalls in einem Becherglas mit Hilfe eines Magnetrührers für 10 Minuten gerührt und anschließend auf den Tiegelboden gegossen. Daraufhin werden die Partikel in die noch feuchte Suspension manuell eingestreut.

SiC

Mit Hilfe der SiC-Partikel können sowohl aufgesprühte als auch eingebettete Fremdkeimvorlagen realisiert werden. Aus den SiC-Partikeln mit einer Größe von $1,7\mu\text{m}$ und $10\mu\text{m}$ wird jeweils eine wasserbasierte Suspension hergestellt, welche anschließend auf den Tiegelboden aufgesprüht wird. Bei den Proben SiC_1,7_sprü 1-4 wird gezielt die Schichtdicke der Fremdkeimvorlage variiert. Die SiC-Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von $0,7\mu\text{m}$ und $200\text{-}5500\mu\text{m}$ werden dagegen in die Siliciumnitridsuspension am Tiegelboden eingebettet.

SiO₂

Auf Grund der Partikelgrößenvariation zwischen $3\text{-}3380\mu\text{m}$ können mit den SiO_2 -Partikeln ebenfalls aufgesprühte und eingebettete Schichten hergestellt werden. Allerdings eignen sich lediglich die Partikel mit einem d_{50} -Wert von $3\mu\text{m}$ für den Aufsprühprozess. Um den Vergleich zwischen einer eingebetteten und aufgesprühten Fremdkeimvorlage zu untersuchen, werden diese Partikel ebenfalls eingebettet.

Al₂O₃

Vergleichbar zu den SiO₂-Partikeln werden Al₂O₃-Partikel mit einem d₅₀-Wert von 3µm sowohl aufgesprüht als auch eingebettet. Zusätzlich wird noch eine nicht näher charakterisierte Al₂O₃ Partikelart untersucht, welche ebenfalls über den Sprühprozess auf den Tiegelboden aufgebracht wird. Die anderen Partikelgrößen werden neben den 3µm Partikeln in die Si₃N₄-Suspension eingebettet. Somit kann sowohl der Einfluss der Partikelgröße als auch der des Schichtauftrags untersucht werden.

Eine Übersicht über alle durchgeführten Experimente ist in der Tab. 5.5 abgebildet. Die Probenbezeichnung setzt sich dabei aus 3 Komponenten zusammen. An erster Stelle befindet sich das Material, an zweiter Stelle steht die eingesetzte Partikelgröße und die dritte Stelle gibt Auskunft über den Auftragsprozess. Die Bezeichnung „bett“ bedeutet dabei, dass die Fremdkeimvorlage eingebettet bzw. „sprü“, dass sie aufgesprüht wird. Die Nummerierungen 1-4 hinter der Bezeichnung des Auftragsprozesses „sprü“ stehen für eine Variation der abgeschiedenen Menge der Fremdkeimvorlage, welche in einer variierten Schichtdicke resultiert

Tab. 5.5: Übersicht über die eingesetzten Fremdkeimvorlagen zur Beeinflussung der initialen Gefügestruktur

Partikelgröße	d ₅₀ -Wert	SiC		SiO ₂		Al ₂ O ₃	
		gebettet	gesprüht	gebettet	gesprüht	gebettet	gesprüht
	unbekannt						Al ₂ O ₃ _un_sprü
0,1-10	0,7	SiC_0,7_bett					
	1,7		SiC_1,7_sprü1				
			SiC_1,7_sprü2				
			SiC_1,7_sprü3				
			SiC_1,7_sprü4				
	3			SiO ₂ _3_bett	SiO ₂ _3_sprü1	Al ₂ O ₃ _3_bett	Al ₂ O ₃ _3_sprü1
					SiO ₂ _3_sprü2		Al ₂ O ₃ _3_sprü2
							Al ₂ O ₃ _3_sprü3
	10		SiC_10_sprü				
100-500	100					Al ₂ O ₃ _100_bett	
	200	SiC_200_bett					
	225			SiO ₂ _225_bett			
	500	SiC_500_bett				Al ₂ O ₃ _500_bett	
1000-5000	1000	SiC_1000_bett				Al ₂ O ₃ _1000_bett	
	1420			SiO ₂ _1420_bett			
	2500	SiC_2500_bett				Al ₂ O ₃ _2500_bett	
	3380			SiO ₂ _3380_bett			
	5500	SiC_5500_bett					

5.2 Charakterisierung der Fremdkeimvorlage

In Abhängigkeit der Partikelgröße und des Auftragsprozesses unterscheidet sich die Morphologie der Fremdkeimvorlagen hinsichtlich ihrer Rauheit als auch ihrer Schichtdicke voneinander. Da nicht jeder Schichtauftrag der Fremdkeimvorlage zu einer geschlossenen Schicht führt, variiert zusätzlich der Anteil der Si_3N_4 -Beschichtung, der nicht von der Fremdkeimvorlage bedeckt wird. Um die Unterschiede detektieren zu können, wird im Abschnitt 5.2.1 zunächst die Herstellung der Referenzproben beschrieben. Anschließend folgt im Abschnitt 5.2.2 die Vorgehensweise zur Bestimmung der Rauheit, der Schichtdicke als auch des Anteil der Si_3N_4 -Beschichtung an der Oberfläche. Abschließend wird im Abschnitt 5.2.3 die Bestimmung des Benetzungswinkels mit Hilfe der Sessile Drop Methode erläutert.

5.2.1 Probenherstellung

Für die Bestimmung der Schichtdicke, der Rauheit und des Anteils der Si_3N_4 -Beschichtung an der Oberfläche werden Referenzproben angefertigt. Dafür wird von einem Si_3N_4 -beschichteten Tiegel gleicher Charge, in der die Züchtungsexperimente stattfinden, der Tiegelboden abgetrennt und dieser in $3 \times 3 \text{ cm}^2$ große Substrate zersägt. Diese werden anschließend mit einer nominell identisch zu der in den Züchtungsbedingungen eingesetzten Fremdkeimvorlage versehen. Pro Fremdkeimvorlage werden zwei Referenzproben hergestellt. Die erste Probe wird für die Bestimmung der Morphologie in Epoxidharz eingebettet. Über die Probendiagonale wird anschließend eine ca. 4cm lange Vertikalprobe herauspräpariert, deren Schnittflächen für die Charakterisierung der Fremdkeimvorlage geschliffen wird. Die zweite Referenzprobe dient zur Untersuchung des Benetzungsverhaltens. Mit Hilfe der Sessile Drop Methode wird der Benetzungswinkel zwischen der Fremdkeimvorlage und der Siliciumschmelze bestimmt.

5.2.2 Morphologie

Für die Untersuchung der Oberflächenmorphologie der Fremdkeimvorlage wird zunächst an einem Auflichtmikroskop über die Länge von 4cm ein Übersichtsbild der

5.2 Charakterisierung der Fremdkeimvorlage

geschliffenen Vertikalscheibe aufgenommen. In der Abb. 5.4 ist ein Ausschnitt am Beispiel der Probe SiC_10_sprü gezeigt. Im Folgenden soll daran die Bestimmung der Rauheit, der Schichtdicke als auch des Anteils der Siliciumnitridbeschichtung erläutert werden.

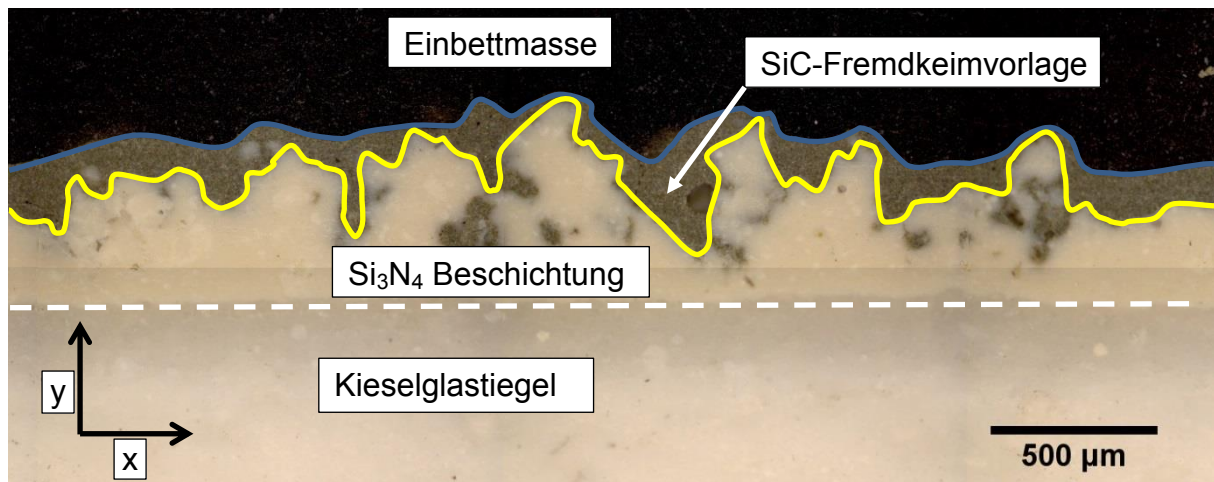


Abb. 5.4: Ausschnitt aus dem Übersichtsbild der geschliffenen Vertikalprobe am Beispiel der Probe SiC_10_sprü mit der Grenzlinie zwischen der SiC-Fremdkeimvorlage und der Si₃N₄-Beschichtung (gelbe Linie) bzw. der Grenzlinie zwischen der Einbettmasse und der SiC-Fremdkeimvorlage (blaue Linie)

Rauheit

Für die Bestimmung der Oberflächenrauheit der Fremdkeimvorlage wird zunächst zwischen der Einbettmasse und Fremdkeimvorlage im Programm ImageJ eine Grenzlinie (blaue Linie in der Abb. 5.4) erzeugt. Diese Linie beschreibt das makroskopische Oberflächenprofil der Fremdkeimvorlage und wird anschließend zur Bestimmung der Oberflächenrauheitsparameter in das Programm Gwyddion eingelesen. In dieser Arbeit wird die quadratische Mittenrauheit R_q betrachtet, da diese sensibel auf Schwankungen im Höhenprofil reagiert [135]. Dieser Wert entspricht allerdings nicht dem Rauheitswert R nach Wenzel, welcher das Verhältnis der realen Oberfläche zur geometrisch projizierten Oberfläche beschreibt. Da die Bestimmung des Oberflächenverhältnisses nicht möglich war, konnte R nicht ermittelt werden. Um die Welligkeit aus dem Höhenprofil herauszufiltern, wird im Programm Gwyddion ein Cut-off Filter zwischen 0,002 und 0,004 verwendet. Eine ausführliche Beschreibung

über dessen Bestimmung ist in [136] enthalten. Der angenommene Fehler für den R_q -Wert beträgt in dieser Arbeit $\pm 10\%$.

Schichtdicke

Für die Bestimmung der Schichtdicke wird eine zusätzliche Grenzlinie im Programm ImageJ zwischen der Siliciumnitridbeschichtung und der Fremdkeimvorlage erstellt (gelbe Linie in der Abb. 5.4). Die Differenz aus den y-Werten beider Höhenprofile ergibt die Schichtdicke. Für die weiteren Untersuchungen wird die mittlere Schichtdicke der Fremdkeimvorlagen bestimmt. Für diesen Wert wird ein Fehler von $\pm 20\mu\text{m}$ abgeschätzt.

Längenanteil der Si_3N_4 -Beschichtung

Die Ermittlung des Längenanteils der Si_3N_4 -Beschichtung erfolgt vergleichbar zur Schichtdickenbestimmung über die Differenz der beiden Höhenprofile (blaue und gelbe Linie in der Abb. 5.4). Dabei werden zunächst alle Längenanteile in x-Richtung aufsummiert, bei denen die Differenz der y-Werte null ergibt. In einem zweiten Schritt wird die ermittelte Länge in x-Richtung durch die Gesamtlänge dividiert, was dem Längenanteil der Si_3N_4 -Beschichtung an der Oberfläche entspricht. In der folgenden Analyse wird ein Fehler von $\pm 10\%$ angenommen. Diese Methode kann allerdings nur bei Fremdkeimvorlagen mit einer Partikelgrößen $< 100\mu\text{m}$ angewendet werden. Bei größeren Partikeln fließt während der Herstellung Si_3N_4 -Suspension zwischen die Partikel, wodurch ebenfalls ein Si_3N_4 -Längenanteil an der Oberfläche resultiert, welcher mit der Siliciumschmelze in Kontakt treten kann. Da dieser Anteil mit der beschriebenen Methode nicht erfasst wird, entfällt bei diesen Proben die Bestimmung des Längenanteils der Si_3N_4 -Beschichtung.

5.2.3 Benetzungsverhalten

Für die Bestimmung des Benetzungsverhaltens werden Benetzungswinkelmessungen in einer Sessile Drop Anlage durchgeführt (siehe Abb. 5.5). Die Anlage setzt sich

5.2 Charakterisierung der Fremdkeimvorlage

aus der Heizkammer, dem Vakuumpumpensystem und der Steuereinheit zusammen. Die Heizkammer besteht aus vier Rohren und einer Probenkammer, jeweils aus Bornitrid (BN), sowie aus 4 Widerstandsheizern. Die Beobachtung des Tropfens zur Detektion des Benetzungswinkels erfolgte seitlich über ein Kamerasystem. Dabei wird pro Sekunde ein Bild aufgenommen. Eine ausführliche Beschreibung des Aufbaus ist in [137] enthalten.

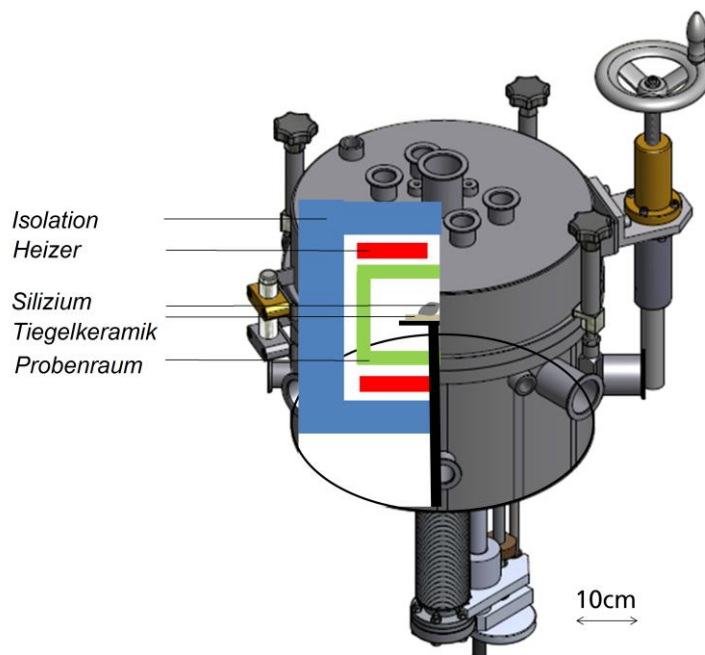


Abb. 5.5: Schematische Zeichnung der Sessile Drop Anlage für die Bestimmung des Benetzungswinkels von flüssigem Silicium auf einer Fremdkeimvorlage aus [138]

Im Folgenden wird der Ablauf einer Benetzungswinkelmessung am Beispiel von Silicium auf einer Si_3N_4 -Beschichtung beschrieben. Dafür wird zunächst aus einem Kieselglastiegel eine $3 \times 3 \text{ cm}^2$ große Probe aus dem Tiegelboden herausgesägt, welche anschließend in der Probenkammer zusammen mit dem Siliciumrohstoff (Fa. Wacker; Verunreinigung durch Donatoren: max. 300ppm; Verunreinigung durch Akzeptoren: max. 100ppm) mit der Masse von ca. 0,5g auf der Si_3N_4 -Beschichtung platziert wird. Nachdem der Probenraum verschlossen und der Anlagendruck bis auf $1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ reduziert ist, beginnen die Heizer die Anlage bis auf eine Maximaltemperatur von 1500°C zu erhitzen. Während der Aufheizphase wird Argon mit einer Reinheit von 6N eingeleitet, welches ab einem Druck von 500mbar mit 1000ml/min fließt. Dadurch können SiO_x Gase, die sich während der Benetzungswinkelbestimmung

bilden, abtransportiert werden. Die Resublimation an den BN-Rohren wird dadurch verhindert und die Beobachtung des Tropfens gewährleistet.

Nachdem das gesamte Silicium in den flüssigen Aggregatzustand überführt ist, erfolgt die Bestimmung des initialen Benetzungswinkels. Da der Argonfluss den anschließenden Verlauf des Benetzungswinkels beeinflusst und dies nicht vergleichbar ist mit den Prozessbedingungen am Boden des Kieselglastiegels, wird der Siliciumtropfen anschließend wieder erstarrt. Dies geschieht bei einer Kühlrate von 10K/min. Die Bestimmung des initialen Benetzungswinkels erfolgt mit Hilfe der Software Surftens Advance der Fa. OEG GmbH (siehe Abb. 5.6). Dafür wird zwischen der Fremdkeimvorlage und der Tropfenunterseite eine horizontale Grenzlinie (rot Linie) eingezeichnet. Zusätzlich wird am linken bzw. am rechten Tripelpunkt zwischen Schmelzoberfläche, Gasphase und Fremdkeimvorlage eine Tangente an den Schmelztropfen angelegt (weiße Linie) und der Winkel zur horizontalen Grenzlinie ermittelt. Aus dem Mittelwert ergibt sich der initiale Benetzungswinkel. Ist dieser kleiner als 20° , ist eine automatische Bestimmung nicht mehr möglich und der Winkel wird per Hand nach dem gleichen Vorgehen ausgewertet. Für die automatische als auch für die händische Bestimmung wird dabei ein Fehler von $\pm 5^\circ$ angenommen.

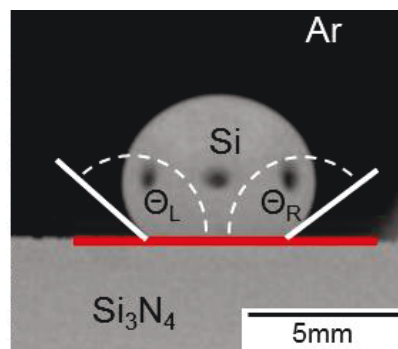


Abb. 5.6: Bestimmung des initialen Benetzungswinkels von Silicium auf einer Si₃N₄-Beschichtung aus dem Mittelwert des linken und rechten Benetzungswinkels Θ_L und Θ_R

6 Einfluss von Fremdkeimvorlagen auf das initiale Korngefüge

Wie im Kapitel 5 beschrieben, wurden Fremdkeimvorlagen aus unterschiedlichen Materialien, welche zusätzlich in ihrer Partikelgröße variieren, hergestellt. In dem Abschnitt 6.1 wird die resultierende Oberflächenmorphologie der Fremdkeimvorlage und im Abschnitt 6.2 das Benetzungsverhalten gegenüber der Siliciumschmelze charakterisiert. Anschließend werden auf den unterschiedlichen Fremdkeimvorlagen Kristallisationsexperimente im G1 Maßstab in analoger Form zu den in Kapitel 4 beschriebenen Experimenten durchgeführt. Dabei wird der gesamte Rohstoff aufgeschmolzen und die Keimbildung findet auf der Fremdkeimvorlage statt. Die Form der Phasengrenze als auch die Wachstumsgeschwindigkeit sind wiederum vergleichbar mit dem in Kapitel 3 präsentierten Referenzprozess, bei dem die Keimbildung auf Siliciumrohstoff stattfand. Der Abschnitt 6.3 enthält die Charakterisierungsergebnisse des initialen Korngefüges in Abhängigkeit der Fremdkeimvorlage, die abschließend im Abschnitt 0 diskutiert werden.

6.1 Morphologie

Im folgenden Abschnitt werden die Oberflächenmorphologien der Fremdkeimvorlagen, welche aus den Materialien SiC, SiO₂ und Al₂O₃ hergestellt wurden, charakterisiert. Bestandteil der Untersuchungen sind die Dicke und die Rauheit der Fremdkeimvorlagen. Zusätzlich erfolgt die Bestimmung des Längenanteils der Siliciumnitridbeschichtung, welcher nicht von der aufgetragenen Fremdkeimvorlage bedeckt wird.

SiC

In der Abb. 6.1 sind die am Auflichtmikroskop detektierten Querschnitte aller Fremdkeimvorlagen, welche aus SiC-Partikeln hergestellt wurden, dargestellt. Um die Übersichtsbilder miteinander vergleichen zu können, wird jeweils ein repräsentativer Bereich aufgenommen.

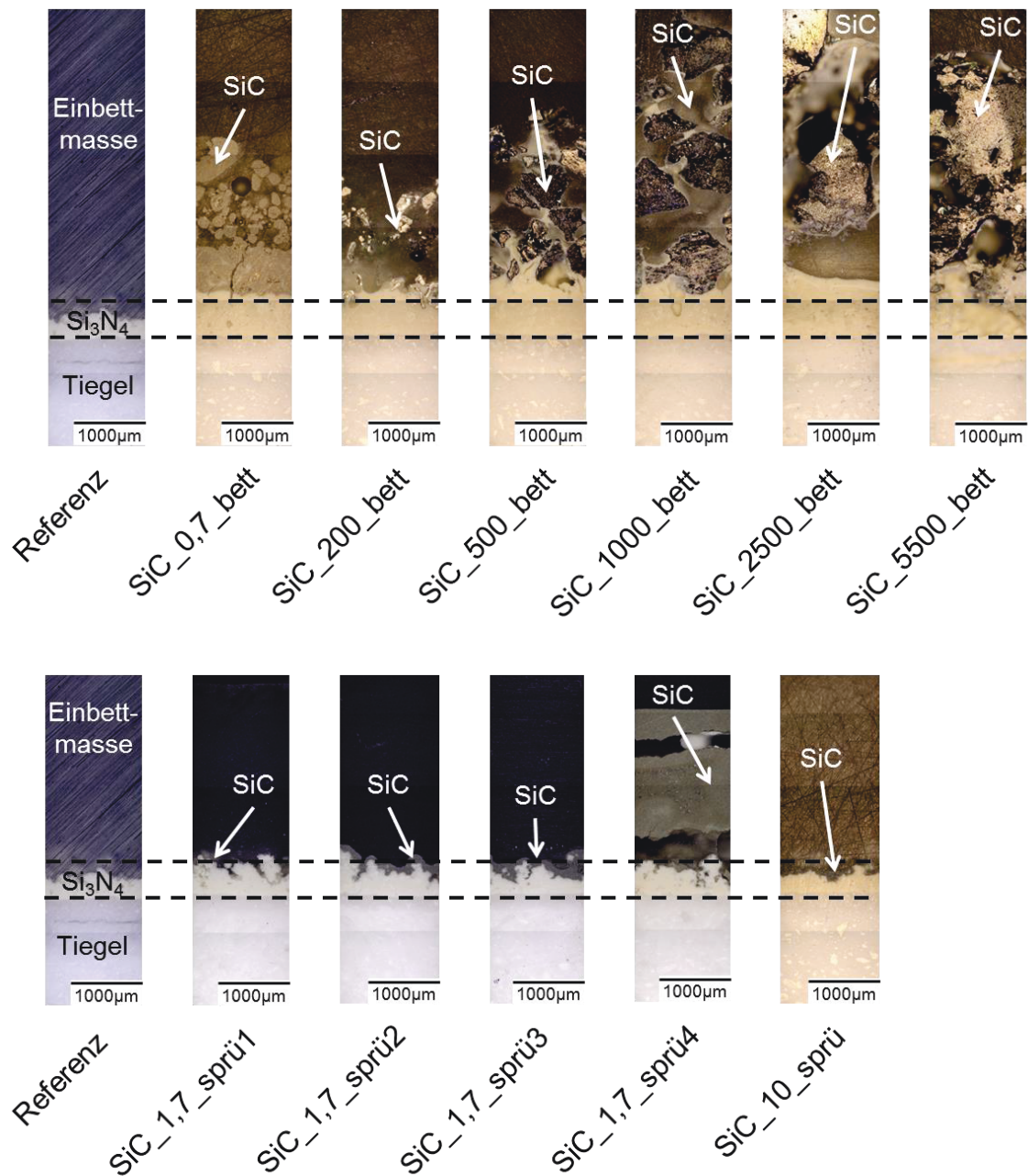


Abb. 6.1: Querschnitte der Fremdkeimvorlagen aus SiC-Partikeln mit unterschiedlicher Partikelgröße hergestellt nach dem Einbett- (oben) bzw. Aufsprühverfahren (unten)

Die Übersichtsbilder sind so nebeneinander positioniert, dass der Übergang zwischen Kieselglastiegel und der Si₃N₄-Beschichtung auf einer horizontalen Linie liegen. Zusätzlich markiert eine zweite horizontale Linie die Oberfläche der Si₃N₄-Beschichtung. Der aufgespannte Bereich zwischen den beiden Linien charakterisiert zirka die Dicke der Si₃N₄-Beschichtung, welche sich in allen Kristallisationsexperi-

menten zwischen dem Kieselglastiegel und der Fremdkeimvorlage befindet. Bei eingebetteten Proben ist diese dicker, da die Partikel in die zusätzliche aufgebrauchte Si_3N_4 -Suspension eingestreut wurden. Lediglich bei der gebetteten Probe SiC_0,7_bett bildet sich eine Fremdkeimvorlage aus, bei der sich die SiC-Partikel nicht mit der darunterliegenden Siliciumnitridschicht vermischen. Ab einer Größe der SiC-Partikeln von $200\mu\text{m}$ fließt auf Grund der Kapillarkraft während des Einbettvorgangs Siliciumnitridsuspension zwischen die Partikel, wodurch nach dem Trocknen der Suspension ein fester Verbund zwischen den Partikeln und der Siliciumnitridschicht entsteht. Eine Grenze zwischen der Siliciumnitridschicht und den eingebetteten Partikeln ist dadurch nicht vorhanden. Ebenfalls entstehen beim Einbetten von SiC-Partikeln ab einer Größe von $200\mu\text{m}$ deutliche Poren in der Fremdkeimvorlage.

Bei den mittels Sprühauftrag hergestellten Proben (siehe Abb. 6.1 unten) wird die wasserbasierte Suspension mit SiC-Partikeln der Größe von 1,7 bzw. $10\mu\text{m}$ direkt auf die Si_3N_4 -Beschichtung aufgesprüht. Durch unterschiedliche Auftragsmengen variiert bei den Proben SiC_1,7_sprü 1-4 sowohl die Dicke der Fremdkeimvorlage als auch der Anteil der Si_3N_4 -Beschichtung. Mit ansteigender Probennummer nimmt dabei die abgeschiedene Menge an Suspension zu. Bei der Probe SiC_1,7_sprü4 löste sich während des Einbettens allerdings die Fremdkeimvorlage von der darunterliegenden Schicht ab, wodurch keine durchschnittliche Schichtdicke bestimmt werden kann. Im Vergleich zu den eingebetteten Fremdkeimvorlagen weisen die aufgesprühten keine augenscheinliche Porosität auf.

In der Abb. 6.2 sind die Rauheitswerte R_q der eingebetteten und aufgesprühten Fremdkeimvorlagen, hergestellt aus SiC-Partikeln unterschiedlicher Größe, dargestellt. Dabei wird deutlich, dass aufgesprühte Fremdkeimvorlagen zu deutlich kleineren R_q -Werten führen. Diese liegen bei einer SiC-Partikelgröße von 1,7 bzw. $10\mu\text{m}$ zwischen $10\text{-}80\mu\text{m}$. Eingebettete Fremdkeimvorlagen erreichen dagegen bei vergleichbarer SiC-Partikelgröße R_q -Werte von $190\mu\text{m}$. Der Schichtauftrag beeinflusst somit die Oberflächenrauheit der Fremdkeimvorlage signifikant. Nach der Wenzelgleichung sollten bei vergleichbarer Partikelgröße eingebettete Fremdkeimvorlagen zu einem kleineren Benetzungswinkel und somit zu einer feinkörnigeren initialen

Gefügestruktur führen, als aufgesprühte. Ebenfalls ist zu erkennen, dass eine Erhöhung der aufgesprühten SiC-Suspensionsmenge bei den Fremdkeimvorlagen SiC_1,7_sprü 1-4 zu einer Abnahme der Oberflächenrauheit führt. Bei eingebetteten Fremdkeimvorlagen nimmt dagegen die Rauheit mit zunehmender Partikelgröße deutlich zu. Bei einer mittleren SiC-Partikelgröße von kleiner $1\mu\text{m}$ liegt der R_q -Wert bei $180\mu\text{m}$, wo hingegen bei einer mittleren SiC-Partikelgröße von $5500\mu\text{m}$ eine quadratische Mittenrauheit von ca. $800\mu\text{m}$ gemessen wurde. Eine Erhöhung der mittleren SiC-Partikelgröße führt demzufolge bei eingebetteten Schichten zu einer Erhöhung der Oberflächenrauheit. Lediglich die Fremdkeimvorlage SiC_500_bett mit einem R_q Wert von $250\mu\text{m}$ folgt aus nicht weiter untersuchten Gründen diesem Trend nicht.

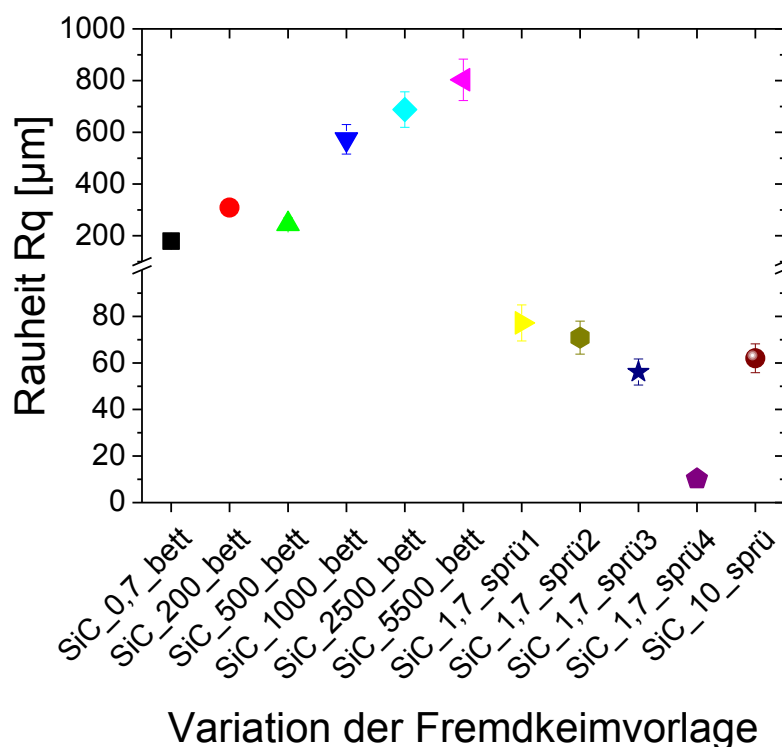


Abb. 6.2: Bestimmung des Rauheitswerts R_q für eingebettete und aufgesprühte Fremdkeimvorlagen hergestellt aus SiC-Partikeln unterschiedlicher Größe

In der Abb. 6.3 wird die mittlere Schichtdicke für eingebettete und aufgesprühte Fremdkeimvorlagen, hergestellt aus SiC-Partikeln unterschiedlicher Größe, gezeigt. Vergleichbar zur Rauheit nimmt die Schichtdicke mit zunehmender Partikelgröße für

eingebettete Proben zu. Ebenfalls wird eine Zunahme der Schichtdicke auf Grund der erhöhten Abscheiderate detektiert. Diese fällt bei den Proben SiC_1,7_sprü1-3 allerdings deutlich geringer aus als bei den eingebetteten Fremdkeimvorlagen. Ein Vergleich der maximalen Schichtdicken für eingebettete und aufgesprühte Fremdkeimvorlagen ist nicht möglich, da die absolute Schichtdicke der Probe SiC_1,7_sprü4 nicht bestimmt werden konnte. Da die Abscheiderate aber unbegrenzt ist, sollte der Sprühauftrag bei Unterdrückung der Rissbildung im Vergleich zum Einbetten analoge Schichtdicken generieren können.

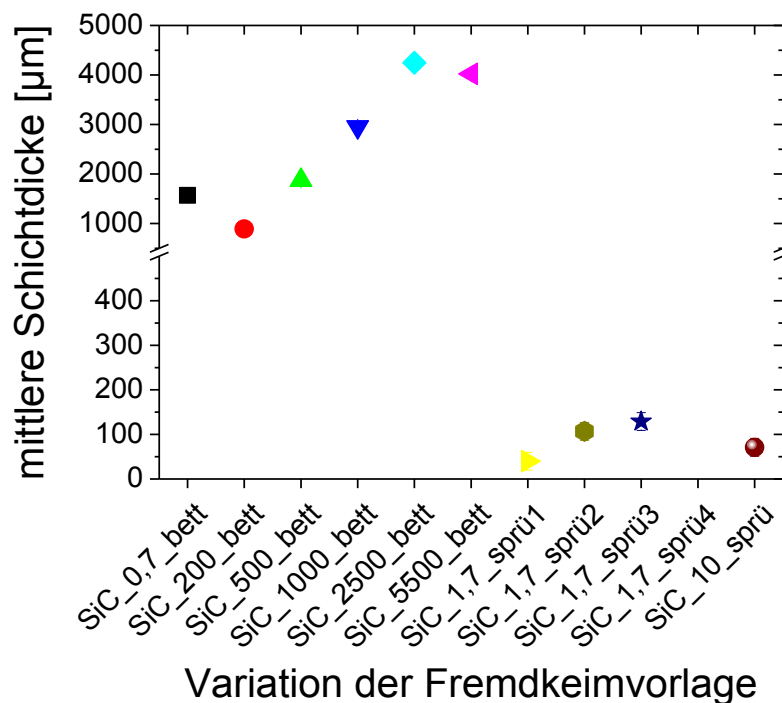


Abb. 6.3: Bestimmung der mittleren Schichtdicke für eingebettete und aufgesprühte Fremdkeimvorlagen, hergestellt aus SiC-Partikeln unterschiedlicher Größe

Der Längenanteil der Si_3N_4 -Beschichtung, welcher nach dem in Abschnitt 5.2 beschriebenen Verfahren ermittelt wurde, ist für eingebettete und aufgesprühte SiC-Fremdkeimvorlagen in der Abb. 6.4 gezeigt. Der Vergleich zwischen der eingebetteten und den aufgesprühten Fremdkeimvorlagen zeigt, dass der Anteil der Si_3N_4 -Beschichtung an der Oberfläche bei gesprühten Fremdkeimvorlagen tendenziell höher ist. Während die gebettete Fremdkeimvorlage SiC_0,7_bett eine geschlossene

Fremdkeimvorlage aufweist, liegt der Anteil der Si_3N_4 -Beschichtung bei drei aufgesprühten Proben zwischen 1-50%. Grund dafür ist vermutlich die geringere Abscheiderate und die daraus resultierende geringere Schichtdicke. Da eine Erhöhung des Anteils der Si_3N_4 -Beschichtung auch die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung auf der Fremdkeimvorlage reduziert, findet die Keimbildung bei dünnen gesprühten Fremdkeimvorlagen voraussichtlich häufiger auf der Si_3N_4 -Beschichtung statt.

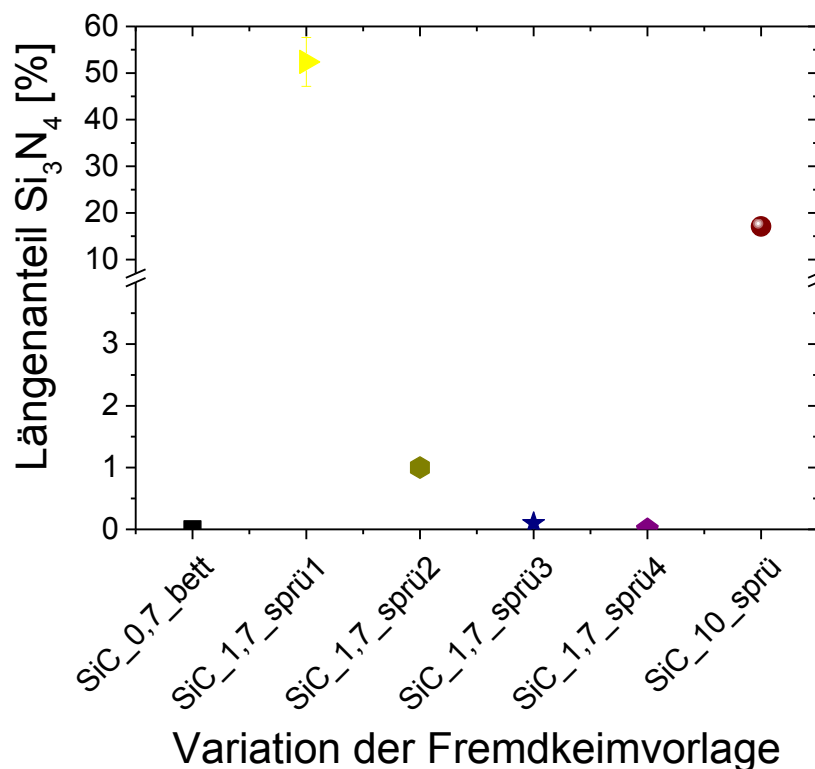


Abb. 6.4: Bestimmung des Längenanteils der Si_3N_4 -Beschichtung für eingebettete und aufgesprühte Fremdkeimvorlagen, hergestellt aus SiC-Partikeln unterschiedlicher Größe

SiO₂

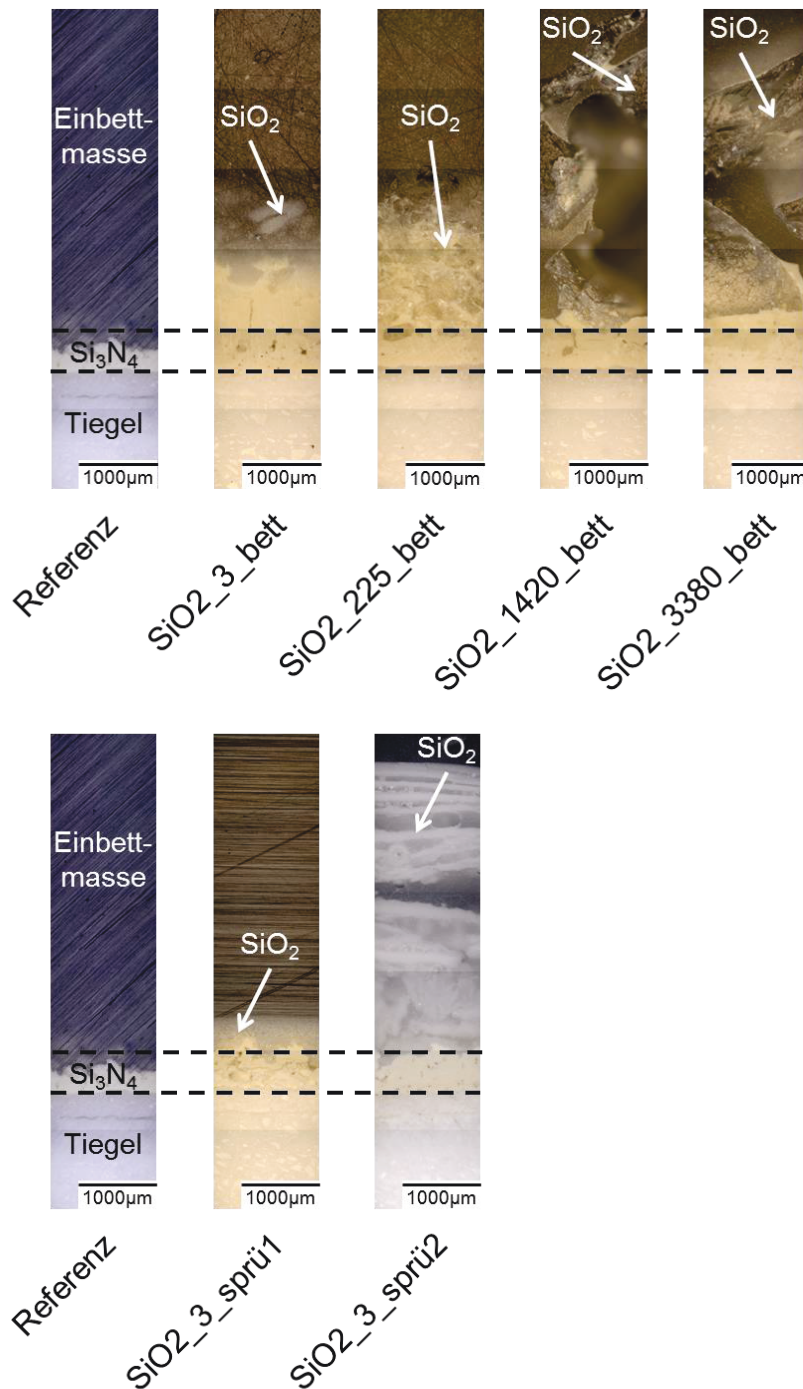


Abb. 6.5: Querschnitte der Fremdkeimvorlage aus SiO₂-Partikeln mit unterschiedlicher Partikelgröße hergestellt nach dem Einbett- (oben) bzw. Aufsprühverfahren (unten)

In der Abb. 6.5 sind die am Auflichtmikroskop detektierten Querschnitte aller Fremdkeimvorlagen, welche aus SiO_2 -Partikeln hergestellt wurden, dargestellt. Bei den eingebetteten Fremdkeimvorlagen generieren lediglich die $3\mu\text{m}$ großen SiO_2 -Partikel eine geschlossene Fremdkeimvorlage. Wie auch bei größeren SiC -Partikeln beobachtet, fließt auf Grund der Kapillarkraft ab einer SiO_2 -Partikelgröße von $225\mu\text{m}$ während des Einbettvorgangs Siliciumnitridsuspension zwischen die SiO_2 Partikel. Dadurch entsteht nach dem Trocknen der Suspension ein fester Verbund zwischen den Partikeln und der Siliciumnitridschicht. Ebenfalls werden ab einer mittleren Partikelgröße von $1420\mu\text{m}$ in der Fremdkeimvorlage deutliche Poren sichtbar.

Die mittels Sprühauftrag hergestellten Proben sind in der Abb. 6.5 unten dargestellt. Durch Variation der Auftragsmenge sollten zwei Proben mit unterschiedlichen mittleren Schichtdicken, jedoch mit vergleichbarem Längenanteil der Siliciumnitridbeschichtung, hergestellt werden. Auf Grund der erhöhten Schichtdicke bei der Probe $\text{SiO}_2_3_sprü2$ löste sich während des Einbettens die Fremdkeimvorlage teilweise von der darunterliegenden Schicht ab, wodurch keine durchschnittliche Schichtdicke bestimmt werden konnte. Vergleichbar zu den SiC -Fremdkeimvorlagen weisen die aufgesprühten Fremdkeimvorlagen keine augenscheinliche Porosität auf.

In der Abb. 6.6 sind die Rauheitswerte R_q der eingebetteten und aufgesprühten Fremdkeimvorlagen, hergestellt aus SiO_2 -Partikeln unterschiedlicher Größe, gezeigt. Wie auch bei den SiC -Fremdkeimvorlagen beobachtet, werden bei aufgesprühten Fremdkeimvorlagen kleinere R_q -Werte detektiert. Ebenfalls ist zu erkennen, dass mit zunehmender Partikelgröße bei den eingebetteten Fremdkeimvorlagen die Rauheit deutlich zunimmt. Die Rauheitswerte R_q für eingebettete SiO_2 -Partikelgrößen von $3\text{--}3380\mu\text{m}$ sind vergleichbar mit den R_q -Werten der SiC -Fremdkeimvorlage, hergestellt mit einer vergleichbaren Partikelgröße.

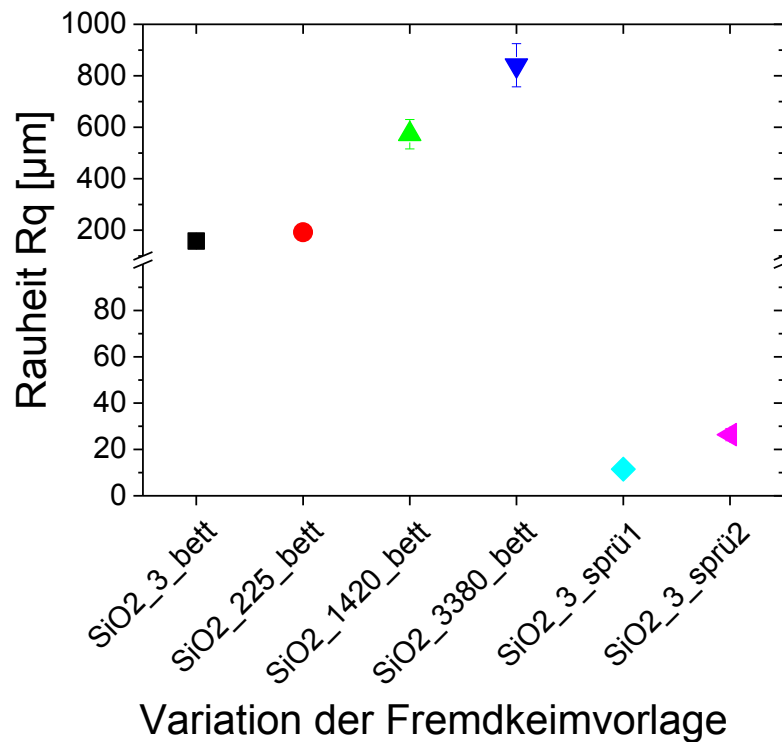


Abb. 6.6: Bestimmung des Rauheitswerts R_q für eingebettete und aufgesprühte Fremdkeimvorlagen, hergestellt aus SiO₂-Partikeln unterschiedlicher Größe

In der Abb. 6.7 wurde die mittlere Schichtdicke für eingebettete und aufgesprühte Fremdkeimvorlagen, hergestellt aus SiO₂-Partikeln unterschiedlicher Größe, bestimmt. Auch hier sind deutliche Unterschiede zwischen den aufgesprühten und den eingebetteten Fremdkeimvorlagen zu erkennen. Bei vergleichbarer Partikelgröße weisen gesprühte Fremdkeimvorlagen eine geringere mittlere Schichtdicke auf, als eingebettete. Im Vergleich zu den SiC-Fremdkeimvorlagen sind die detektierten mittleren Schichtdicken bei vergleichbarer Partikelgröße für gebettete SiO₂-Fremdkeimvorlagen geringer bzw. für gesprühte größer. Durch eine erhöhte Abscheidemenge bei der Probe SiO₂_3_sprü2 konnte die mittlere Schichtdicke deutlich erhöht werden (siehe Abb. 6.5). Wie auch bei der Fremdkeimvorlage aus SiC-Partikeln beobachtet, löst sich aber die dickere Schicht von der Siliciumnitridschicht während des Einbettvorgangs ab, wodurch die Bestimmung der mittleren Schichtdicke nicht möglich ist.

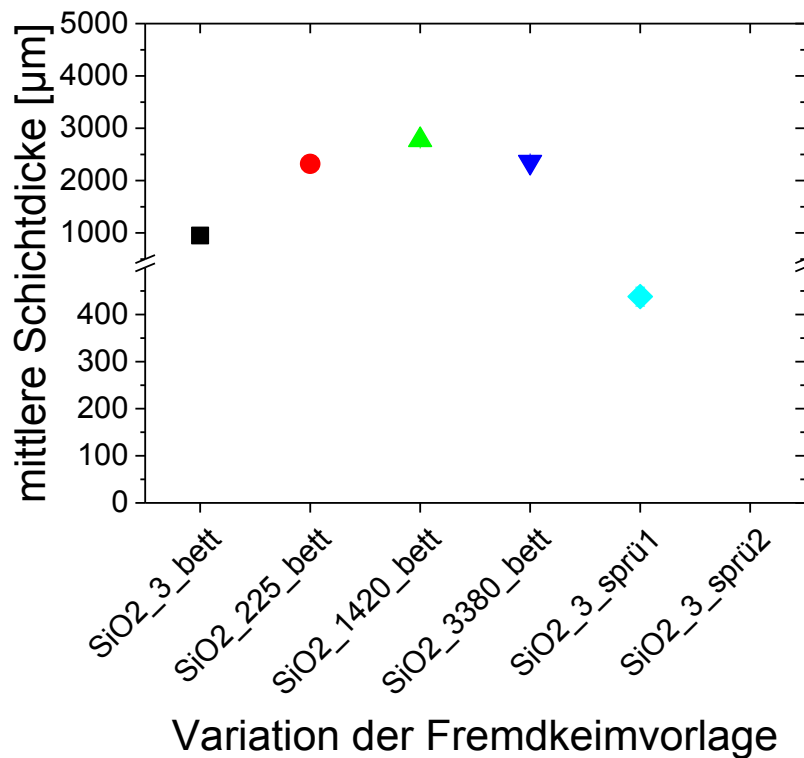


Abb. 6.7: Bestimmung der mittleren Schichtdicke für eingebettete und aufgesprühte Fremdkeimvorlagen, hergestellt aus SiO₂-Partikeln unterschiedlicher Größe

Der Längenanteil der Si₃N₄-Beschichtung für eingebettete und aufgesprühte Fremdkeimvorlagen, hergestellt aus SiO₂-Partikeln mit einer Partikelgröße <100µm, ist in der Abb. 6.8 gezeigt. Im Gegensatz zur SiC-Fremdkeimvorlage unterscheidet sich der Anteil der Si₃N₄-Beschichtung an der Oberfläche zwischen eingebetteten und aufgesprühten Fremdkeimvorlagen nicht. Begründet liegt dieses Ergebnis in der erhöhten mittleren Schichtdicke der gesprühten SiO₂-Fremdkeimvorlagen. Da diese im Vergleich zu den SiC-Fremdkeimvorlagen über 400µm liegt, reduziert sich der Längenanteil der Si₃N₄-Beschichtung und die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung auf der Fremdkeimvorlage nimmt zu.

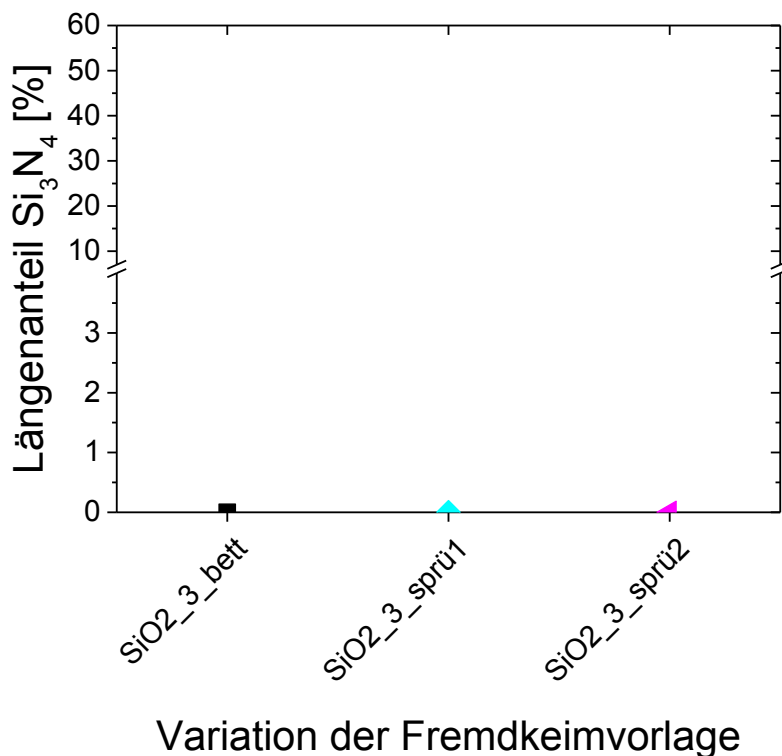


Abb. 6.8: Bestimmung des Längenanteils der Si_3N_4 -Beschichtung für eingebettete und aufgesprühte Fremdkeimvorlagen, hergestellt aus SiO_2 -Partikeln

Al_2O_3

In der Abb. 6.9 sind die am Auflichtmikroskop detektierten Querschnitte aller Fremdkeimvorlagen, welche aus Al_2O_3 -Partikeln hergestellt wurden, dargestellt. Wie auch bei den eingebetteten SiC- und SiO_2 -Fremdkeimvorlagen beobachtet, generieren lediglich die kleinsten eingebetteten Al_2O_3 -Partikel eine geschlossene Fremdkeimvorlage. Zusätzlich werden ab einer mittleren Partikelgröße von $500\mu\text{m}$ in der Fremdkeimvorlage deutliche Poren sichtbar. Die mittels Sprühauftrag hergestellten Proben sind in der Abb. 6.9 unten dargestellt. Durch Variation der Abscheiderate sollte bei den Proben Al2O3_3_sprü1-3 die mittlere Schichtdicke variiert werden. Dabei nimmt die abgeschiedene Suspensionsmenge mit ansteigender Probennummer zu. Wie auch bei aufgesprühten SiC- und SiO_2 -Fremdkeimvorlagen mit erhöhter Schichtdicke beobachtet, löst sich bei der Probe Al2O3_3_sprü3 während des Einbettens die Fremdkeimvorlage teilweise von der darunterliegenden Schicht ab, wodurch keine durchschnittliche Schichtdicke bestimmt werden konnte.

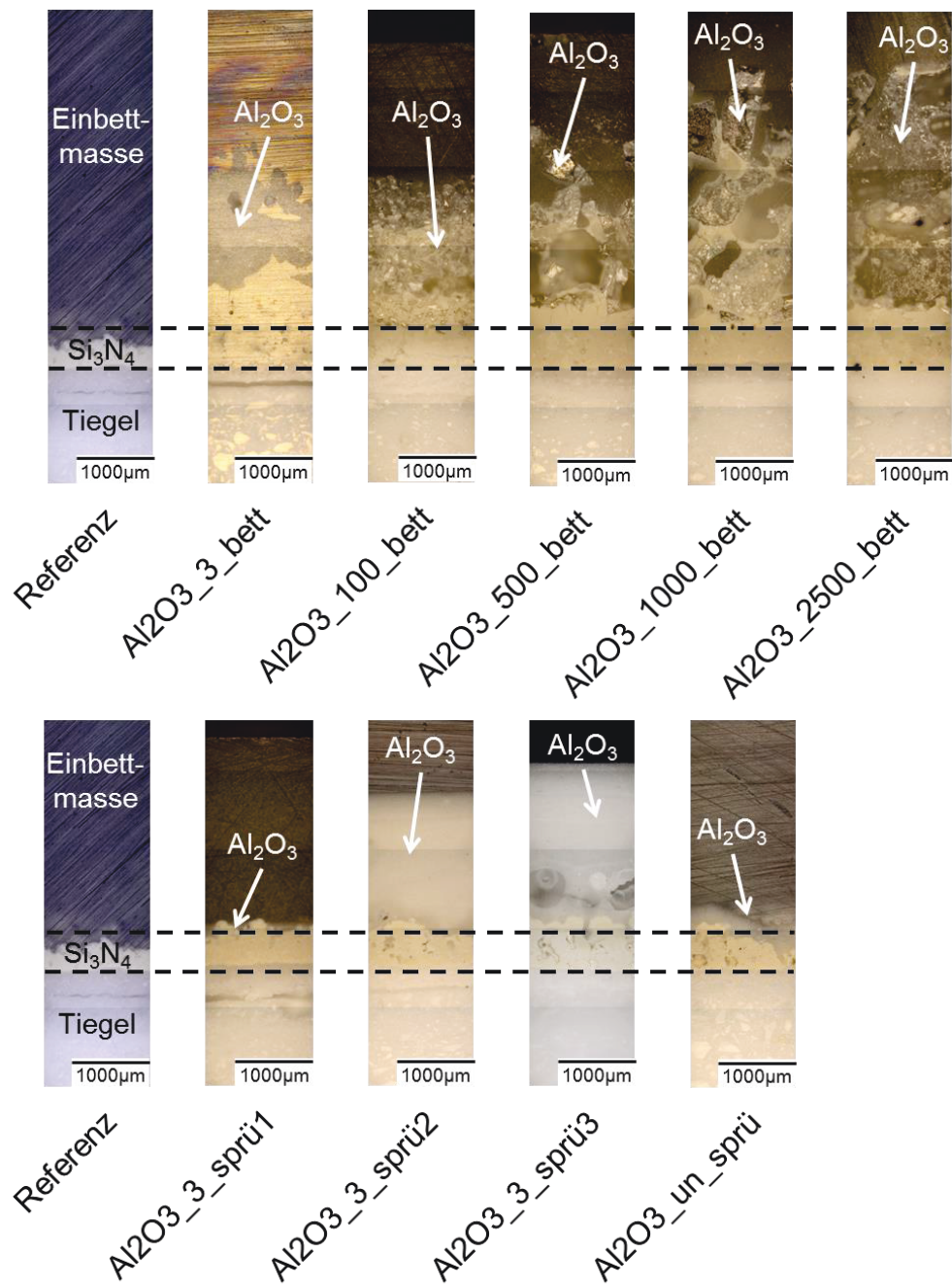


Abb. 6.9: Querschnitte der Fremdkeimvorlage aus Al_2O_3 -Partikeln mit unterschiedlicher Partikelgröße, hergestellt nach dem Einbett- (oben) bzw. Aufsprühverfahren (unten)

In der Abb. 6.10 sind die Rauheitswerte R_q der eingebetteten und aufgesprühten Fremdkeimvorlagen, hergestellt aus Al_2O_3 -Partikeln unterschiedlicher Größe, dargestellt. Wie auch bei den SiC- und SiO₂-Fremdkeimvorlagen beobachtet, erzeugen

aufgesprühte Fremdkeimvorlagen bei vergleichbarer Partikelgröße deutlich kleinere R_q -Werte als eingebettete Fremdkeimvorlagen. Vergleichbar zu den SiC-Fremdkeimvorlagen nimmt bei den aufgesprühten Al_2O_3 -Fremdkeimvorlagen der Rauheitswert R_q mit zunehmender Abscheiderate bei den Proben $\text{Al}_2\text{O}_3_3_sprü$ 1-3 tendenziell ab. Ebenfalls ist zu erkennen, dass mit zunehmender Partikelgröße bei den eingebetteten Fremdkeimvorlagen die Rauheit deutlich zunimmt. Die generierten Rauheitswerte R_q von 150-700 μm bei einer Al_2O_3 -Partikelgröße von 3-2500 μm sind dabei vergleichbar mit den detektierten Rauheitswerten R_q der SiC- und SiO_2 -Fremdkeimvorlage, hergestellt mit einer vergleichbaren Partikelgröße.

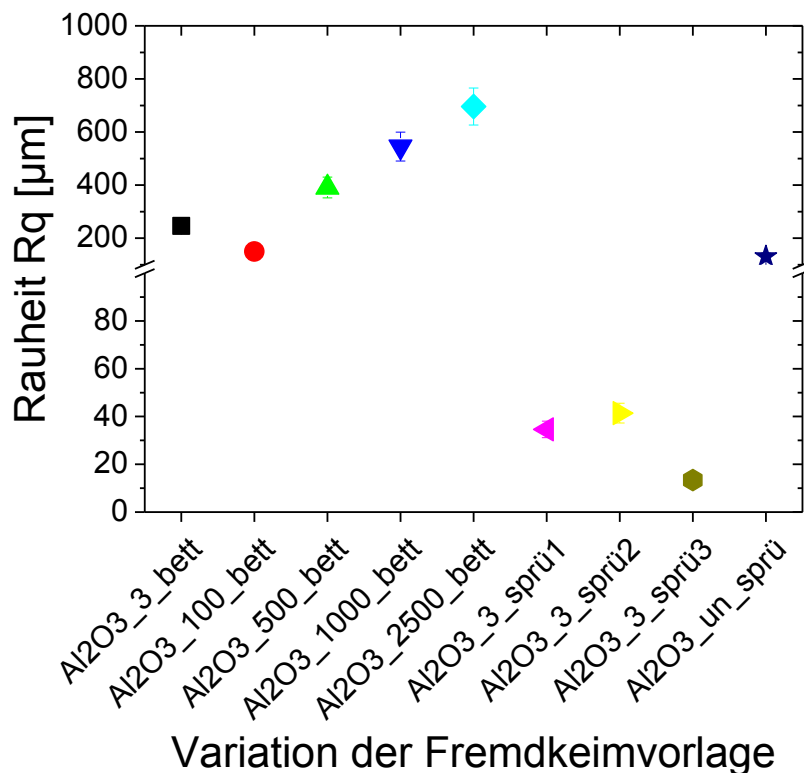


Abb. 6.10: Bestimmung des Rauheitswerts R_q für eingebettete und aufgesprühte Fremdkeimvorlagen, hergestellt aus Al_2O_3 -Partikeln unterschiedlicher Größe

In der Abb. 6.11 wird die mittlere Schichtdicke für eingebettete und aufgesprühte Fremdkeimvorlagen, hergestellt aus Al_2O_3 -Partikeln unterschiedlicher Größe, gezeigt. Wie auch bei den SiC- bzw. SiO_2 -Fremdkeimvorlagen detektiert, nimmt bei den eingebetteten Al_2O_3 -Fremdkeimvorlagen die mittlere Schichtdicke mit zunehmender Partikelgröße zu. Die ermittelten Schichtdicken bei vergleichbarer Partikelgröße sind

dabei ähnlich. Eine Erhöhung der Abscheiderate führt bei den gesprühten Fremdkeimvorlagen ebenfalls zu einer Ablösung der Fremdkeimvorlage von der darunterliegenden Si_3N_4 -Beschichtung. Allerdings ist es bei der Probe $\text{Al}_2\text{O}_3_3_sprü2$ gelungen, eine gesprühte und rissfreie Fremdkeimvorlage herzustellen, die im Vergleich zu den eingebetteten Proben $\text{Al}_2\text{O}_3_100_bett$ bzw. $\text{Al}_2\text{O}_3_500_bett$ eine ähnliche mittlere Schichtdicke aufweist.

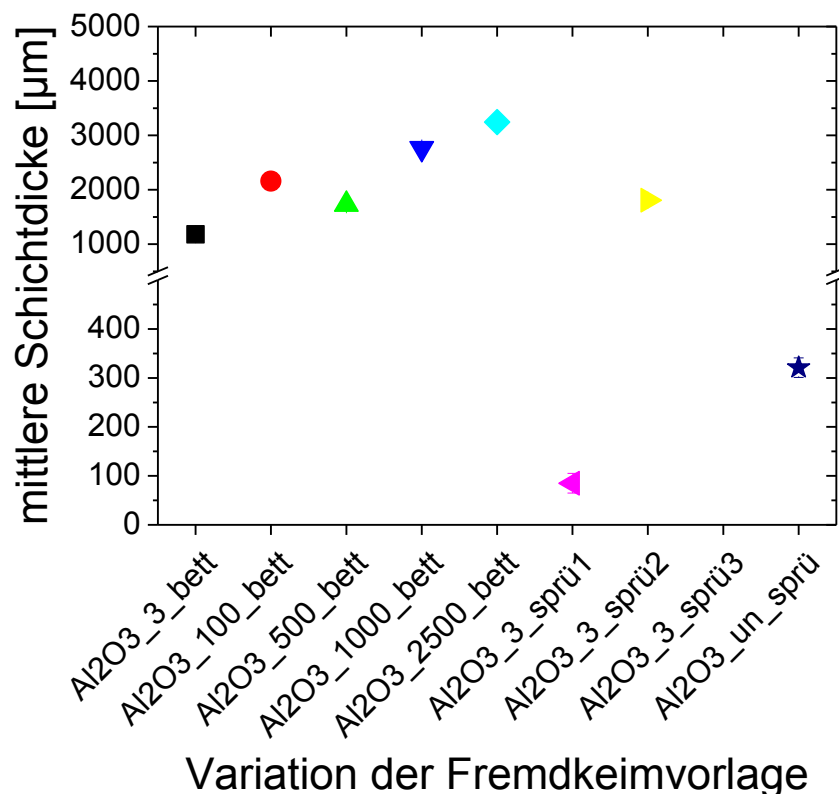


Abb. 6.11: Bestimmung der mittleren Schichtdicke für eingebettete und aufgesprühte Fremdkeimvorlagen, hergestellt aus Al_2O_3 -Partikeln unterschiedlicher Größe

Der Längenanteil der Si_3N_4 -Beschichtung für eingebettete und aufgesprühte Fremdkeimvorlagen, hergestellt aus Al_2O_3 -Partikeln mit einer Partikelgröße $<100\mu\text{m}$, ist in der Abb. 6.12 gezeigt. Der höchste Wert mit ca. 15% wird bei der Fremdkeimvorlage $\text{Al}_2\text{O}_3_3_sprü1$ detektiert. Diese weist mit $100\mu\text{m}$ die geringste Schichtdicke auf. Wie bei der gesprühten SiO_2 -Fremdkeimvorlage gezeigt, ist aber eine minimale Schichtdicke von $400\mu\text{m}$ notwendig, um den Längenanteil der Si_3N_4 -Beschichtung auf unter 1% zu reduzieren. Die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung auf der Si_3N_4 -

Beschichtung ist für die gesprühten Al_2O_3 -Fremdkeimvorlagen im Vergleich zu den SiO_2 -Fremdkeimvorlagen daher erhöht.

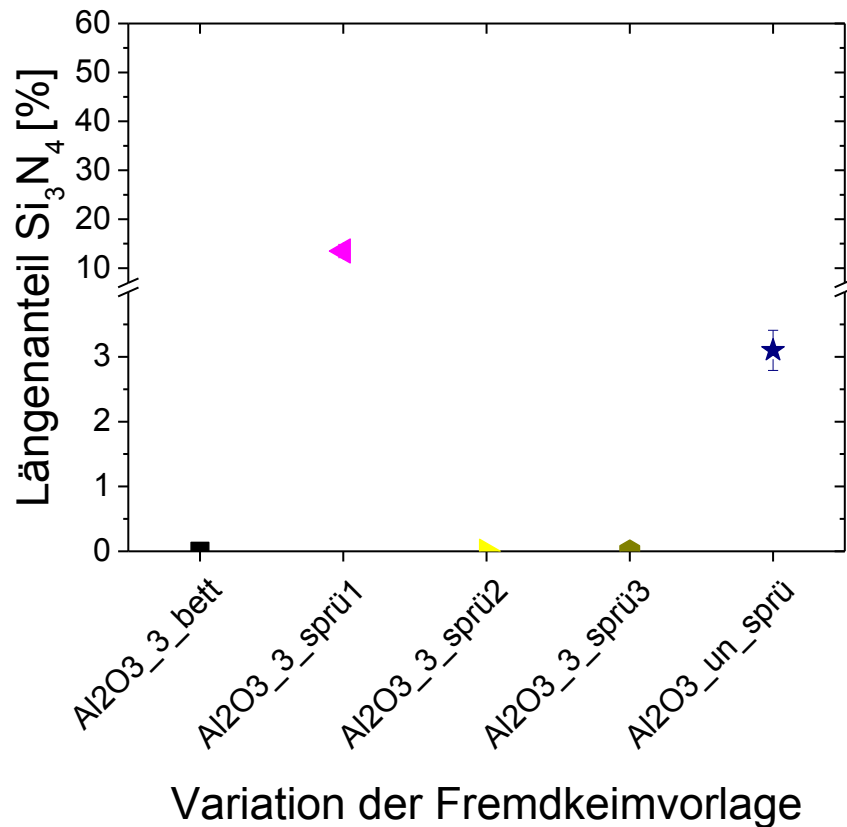


Abb. 6.12: Bestimmung des Längenanteils der Si_3N_4 -Beschichtung für eingebettete und aufgesprühte Fremdkeimvorlagen, hergestellt aus Al_2O_3 -Partikeln

6.2 Benetzungsverhalten

Im Folgenden werden die Ausbildung des initialen Siliciumtropfens sowie der daraus ermittelte Benetzungswinkel für die im Abschnitt 6.1 charakterisierten Fremdkeimbildner im Vergleich zur Si_3N_4 -Referenz beschrieben. Die Detektion des Benetzungswinkels erfolgte mit der in Abschnitt 5.2.3 vorgestellten Sessile Drop Methode.

SiC

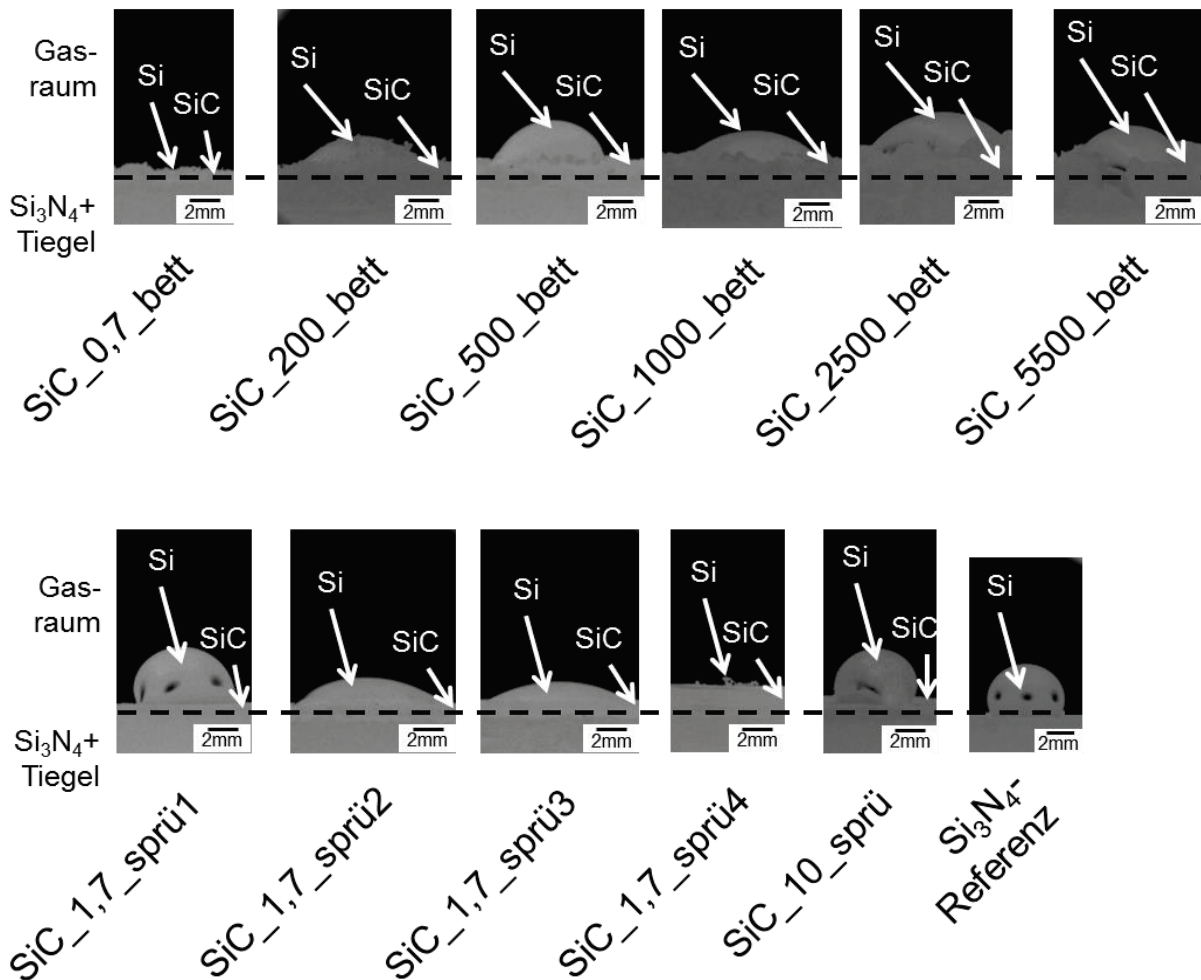


Abb. 6.13: Tropfenformung und Ausbildung des initialen Benetzungswinkels auf einer SiC-Fremdkeimvorlage im Vergleich zur Si₃N₄-Referenz

In der Abb. 6.13 ist die Ausbildung des initialen Siliciumtropfens sowie in der Abb. 6.14 die ermittelten Benetzungswinkel für eingebettete und aufgesprühte Fremdkeimvorlagen, hergestellt aus SiC-Partikeln unterschiedlicher Größe, im Vergleich zur Si₃N₄-Referenz gezeigt. Der initiale Benetzungswinkel variiert dabei zwischen 0-110°. Im Vergleich zur Si₃N₄-Referenz, bei der ein initialer Benetzungswinkel von 140° detektiert wurde, bilden alle SiC-Fremdkeimvorlagen einen geringeren Benetzungswinkel aus. Demzufolge sollten Fremdkeimvorlagen aus SiC-Partikeln die Keimbildungsenergie im Vergleich zur Si₃N₄-Beschichtung reduzieren. Bei den eingebetteten Fremdkeimvorlagen wird der geringste Winkel von 0° auf der Probe SiC_0,7_bett

gemessen. Im Vergleich zu den anderen eingebetteten Fremdkeimvorlagen weist diese als einzige eine geschlossene SiC-Schicht auf. Da ab einer SiC-Partikelgröße von $200\mu\text{m}$ während der Schichtherstellung Si_3N_4 -Beschichtung zwischen die Partikel fließt, besteht die Grenzfläche zu Silicium aus SiC und Si_3N_4 . Daraus resultiert ein erhöhter Benetzungswinkel von ca. 50° .

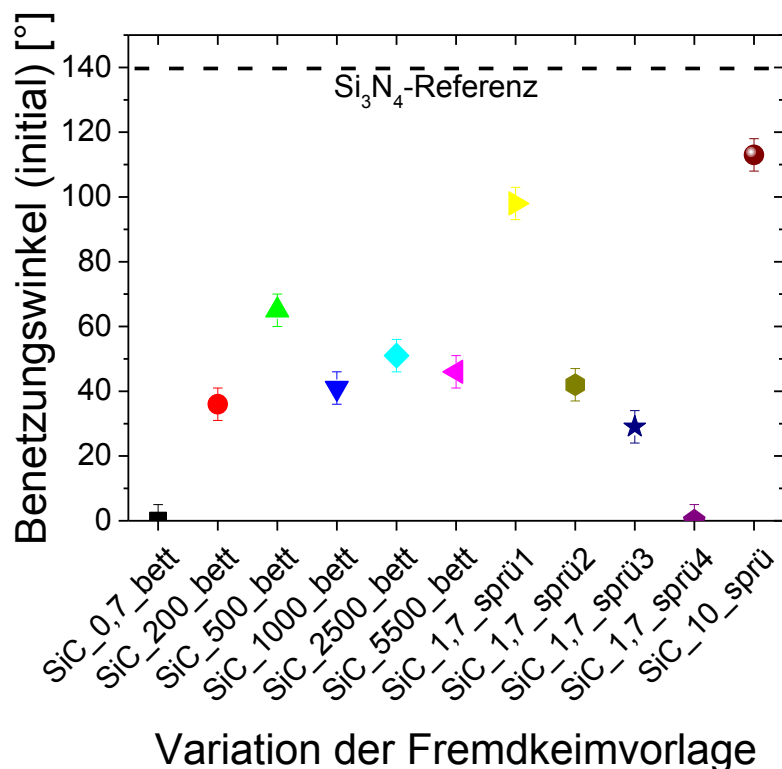


Abb. 6.14: Initiale Benetzungswinkel für eingebettete und aufgesprühte Fremdkeimvorlagen, hergestellt aus SiC-Partikeln unterschiedlicher Größe, im Vergleich zur Si_3N_4 -Referenz

Bei den gesprühten Fremdkeimvorlagen wird der geringste Benetzungswinkel von 0° bei der Probe SiC_1,7_sprü4 detektiert. Im Vergleich zu den anderen gesprühten Fremdkeimvorlagen weist diese als einzige eine vollständig geschlossene SiC-Schicht auf. Auf Grund der erhöhten Abscheiderate nimmt der Längenanteil der Siliciumnitridbeschichtung bei den Proben SiC_1,7_sprü1-4 kontinuierlich ab (siehe Abb. 6.4) bzw. die mittlere Schichtdicke der SiC-Fremdkeimvorlage (siehe Abb. 6.3) zu. Der höchste Längenanteil der Siliciumnitridbeschichtung in Kombination mit der

geringsten mittleren Schichtdicke bei der Probe SiC_1,7_sprü1 resultiert daher in dem größten Benetzungswinkel von $>90^\circ$. Auf Grund des ebenfalls erhöhten Längenanparts der Siliciumnitridbeschichtung auf der Probe SiC_10_sprü erhöht sich der Benetzungswinkel hier ebenso auf $>90^\circ$.

SiO₂

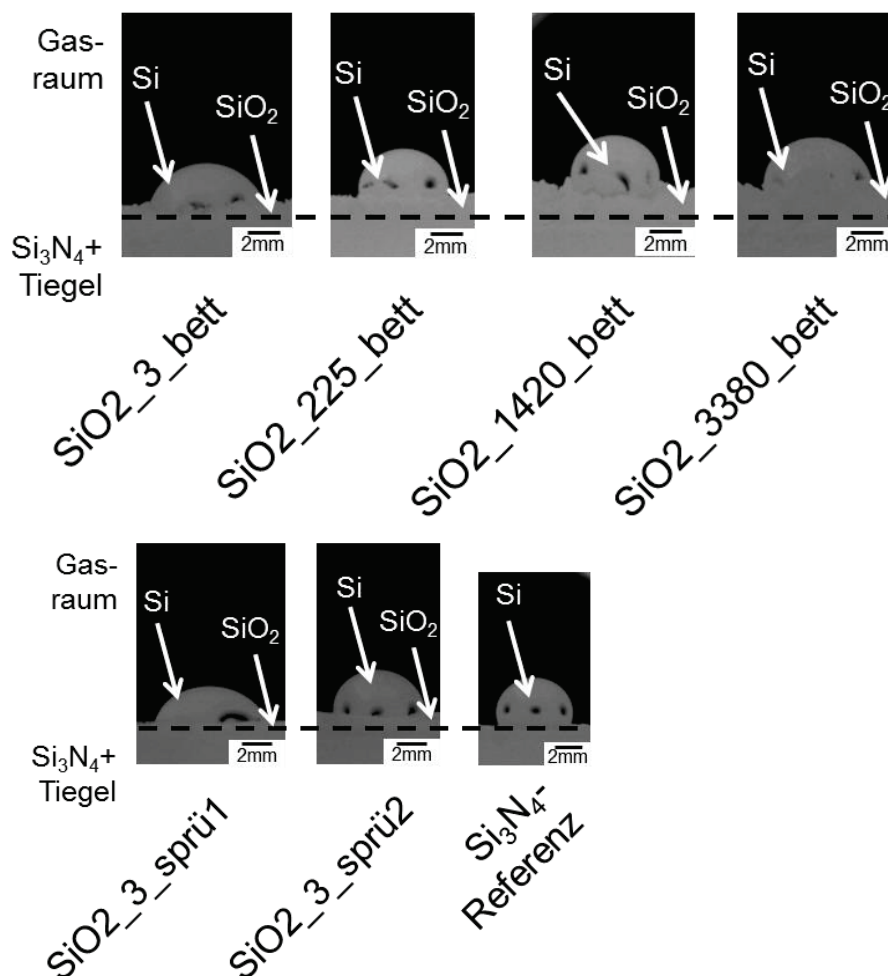


Abb. 6.15: Tropfenformung und Ausbildung des initialen Benetzungswinkels auf einer SiO₂-Fremdkeimvorlage im Vergleich zur Si₃N₄-Referenz

In der Abb. 6.15 ist die Ausbildung des initialen Tropfens sowie in der Abb. 6.16 die ermittelten Benetzungswinkel für eingebettete und aufgesprühte Fremdkeimvorlagen, hergestellt aus SiO₂-Partikeln unterschiedlicher Größe, im Vergleich zur Si₃N₄-Referenz gezeigt. Wie auch bei der SiC-Fremdkeimvorlage beobachtet, liegen alle

ermittelten Benetzungswinkel unterhalb der Si_3N_4 -Referenz, wodurch SiO_2 -Partikel im Vergleich zur Si_3N_4 -Beschichtung die Keimbildungsenergie reduzieren sollten.

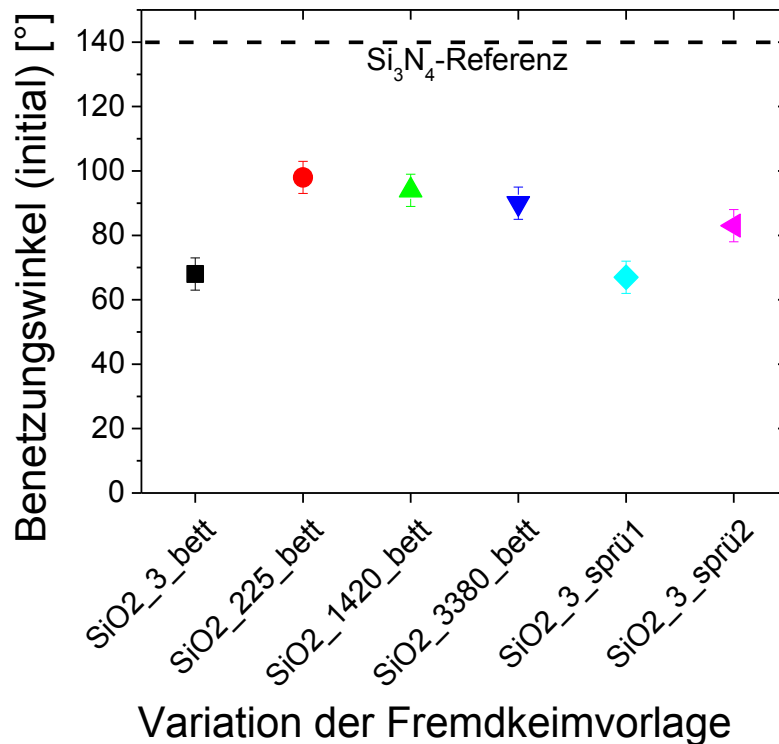


Abb. 6.16: Initiale Benetzungswinkel für eingebettete und aufgesprühte Fremdkeimvorlagen, hergestellt aus SiO_2 -Partikeln unterschiedlicher Größe, im Vergleich zur Si_3N_4 -Referenz

Ähnlich zur SiC -Fremdkeimvorlage erhöht sich der initiale Benetzungswinkel bei den eingebetteten SiO_2 -Fremdkeimvorlagen ab einer Partikelgröße von $225\mu\text{m}$. Ursache ist die Siliciumnitridbeschichtung, die während des Einbettens zwischen die SiO_2 -Partikel fließt. Die Unterschiede des initialen Benetzungswinkels bei den gesprühten Proben $\text{SiO}_2_3_{\text{sprü1}}$ und $\text{SiO}_2_3_{\text{sprü2}}$ sind dagegen nicht wie bei der SiC -Fremdkeimvorlage durch unterschiedliche Längenanteile der Siliciumnitridbeschichtung zu erklären. In beiden Fällen beträgt der Siliciumnitridlängenanteil 0%, was einer vollständig geschlossenen SiO_2 -Fremdkeimvorlage entspricht. Lediglich die Rauheit und die Schichtdicke beider Proben unterscheiden sich. Die erhöhte Oberflächenrauheit der Probe $\text{SiO}_2_3_{\text{sprü2}}$ im Vergleich zu $\text{SiO}_2_3_{\text{sprü1}}$ sollte allerdings zu

einem geringeren Benetzungswinkel führen. Da die Schichtdicke laut klassischer Keimbildungstheorie den initialen Benetzungswinkel nicht beeinflusst, kann der Unterschied im initialen Benetzungswinkel nicht erklärt werden. Im Vergleich zur SiC-Fremdkeimvorlage wird keine SiO_2 -Fremdkeimvorlage von der Siliciumschmelze initial vollständig benetzt. Diese Tatsache und der höhere durchschnittliche initiale Benetzungswinkel, im Vergleich zu SiC-Fremdkeimvorlage, führen laut klassischer Keimbildungstheorie zu einer höheren Keimbildungsenergie bei der SiO_2 -Fremdkeimvorlage.

Al_2O_3

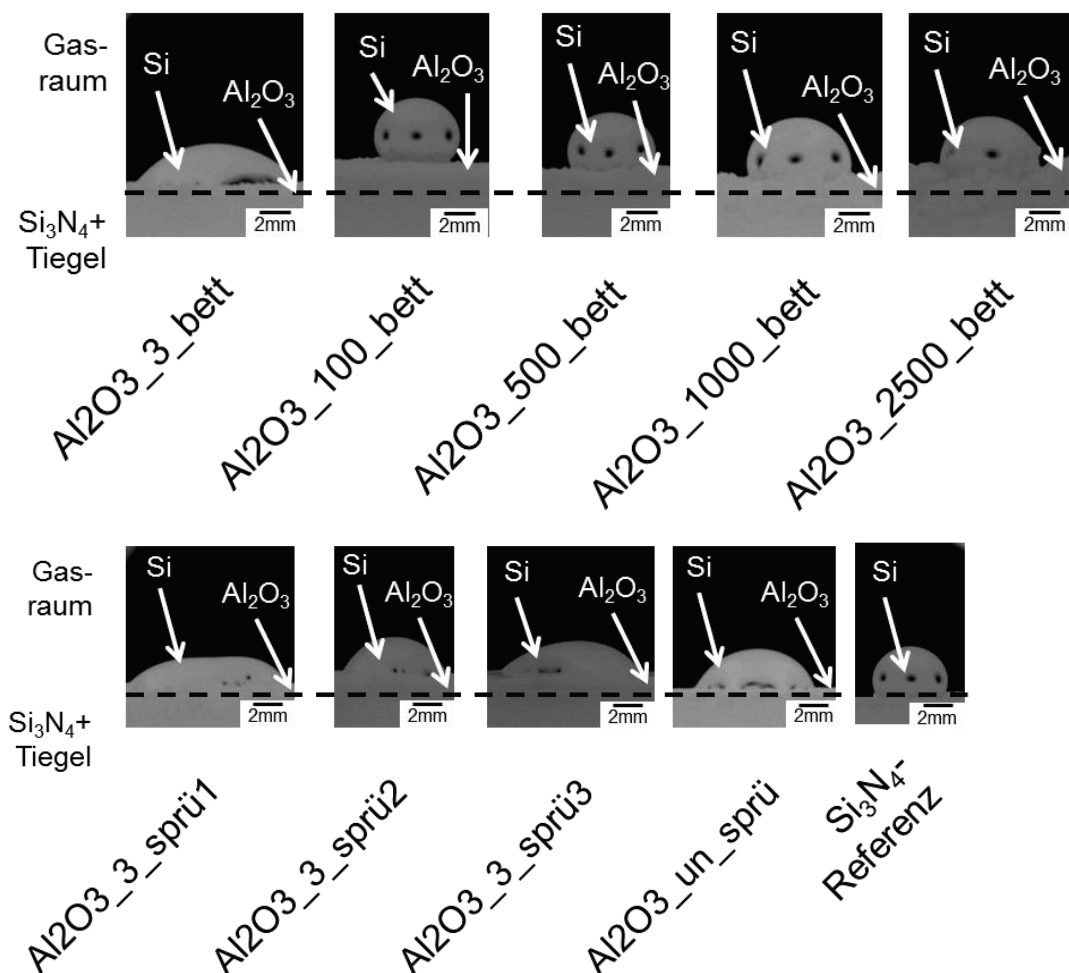


Abb. 6.17: Tropfenformung und Ausbildung des initialen Benetzungswinkels auf einer Al_2O_3 -Fremdkeimvorlage im Vergleich zur Si_3N_4 -Referenz

In der Abb. 6.17 sind die initiale ausgebildeten Tropfen sowie in der Abb. 6.18 die ermittelten Benetzungswinkel für eingebettete und aufgesprühte Fremdkeimvorlagen, hergestellt aus Al_2O_3 -Partikeln unterschiedlicher Größe, im Vergleich zur Si_3N_4 -Referenz gezeigt. Wie auch bei der SiC - und SiO_2 -Fremdkeimvorlage vermutet, sollten die Al_2O_3 -Partikel im Vergleich zur Si_3N_4 -Beschichtung die Keimbildungsenergie reduzieren, da alle ermittelten Benetzungswinkel unterhalb von 140° liegen. Ebenfalls erhöht sich der initiale Benetzungswinkel bei den eingebetteten Al_2O_3 -Fremdkeimvorlagen ab einer Partikelgröße von $100\mu\text{m}$. Die Ursache dafür liegt wiederum in der Tatsache, dass während der Herstellung der Fremdkeimvorlage Siliciumnitridbeschichtung zwischen die Partikel läuft und der initiale Benetzungswinkel nicht ausschließlich auf der Al_2O_3 -Fremdkeimvorlage detektiert wird.

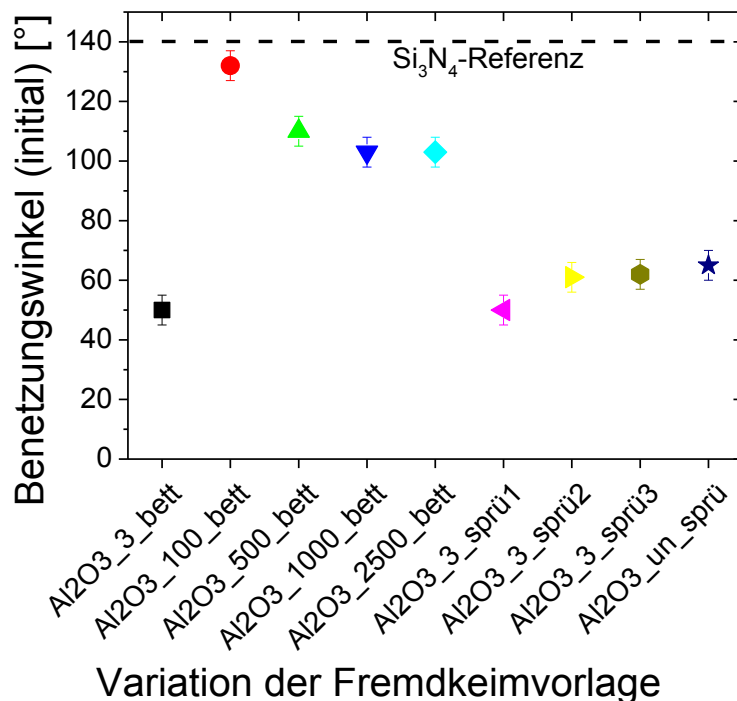


Abb. 6.18: Initiale Benetzungswinkel für eingebettete und aufgesprühte Fremdkeimvorlagen, hergestellt aus Al_2O_3 -Partikeln unterschiedlicher Größe, im Vergleich zur Si_3N_4 -Referenz

Der initiale Benetzungswinkel auf den gesprühten Proben variiert dagegen nur minimal. Die Probe $\text{Al}_2\text{O}_3_3\text{sprü1}$ weist dabei einen etwas geringeren Benetzungswinkel auf. Da der Siliciumtropfen auf dieser Fremdkeimvorlage allerdings keine ideale

Tropfenform zeigt, stellt dieser initiale Benetzungswinkel möglicherweise einen Ausreißer dar.

6.3 Bestimmung des initialen Korngefüges

Nach der Charakterisierung der Oberflächenmorphologie und des initialen Benetzungswinkels werden Kristallisationsexperimente auf den in Kapitel 6.1 charakterisierten Fremdkeimvorlagen durchgeführt. Diese werden in diesem Fall zusätzlich auf den Boden der G1 Tiegel aufgebracht, welche bereits mit einer Standard Si_3N_4 -Beschichtung versehen sind. Im Vergleich zum Referenzprozess zur Herstellung von HPM-Si (siehe Kapitel 3.1) werden die Heizer für weitere 30 Minuten bei Maximalleistung betrieben, um sicher zu stellen, dass der gesamte Rohstoff aufschmilzt. Die anschließende Prozessführung sowie die verwendeten Gasmengen bleiben unverändert. Die Bestimmung der initialen Gefügestruktur erfolgt an den Horizontalscheiben H1 direkt am Kristallboden (siehe Kapitel 3.2). Die Charakterisierung beinhaltet die Detektion der durchschnittlichen initialen Korngrößen in Abhängigkeit des initialen Benetzungswinkels, der Partikelgröße des Fremdkeimbildners, des Längenanteils der Siliciumnitridbeschichtung sowie der Oberflächenrauheit. Die Untersuchung der Orientierungsverteilung sowie der Korngrenzbeziehung erfolgt im Anschluss an der Horizontalscheibe H2 20mm vom Kristallboden entfernt.

SiC

In der Abb. 6.19 ist der Einfluss des Benetzungswinkels, des Längenanteils der Siliciumnitridbeschichtung, der Partikelgröße und der Rauheit von SiC-Fremdkeimvorlagen auf die initiale Korngröße gezeigt. Diese variiert zwischen 1,5-10mm². Die durchschnittliche initiale Korngröße von 0,9mm² des HPM-Si Referenzkristalls wird von keiner SiC-Fremdkeimvorlage erreicht oder unterboten. In Abhängigkeit der Benetzungswinkel der SiC-Fremdkeimvorlagen (siehe Abb. 6.19 oben links) ist auch zu erkennen, dass die Fremdkeimvorlage SiC_1,7_sprü2 mit einem Benetzungswinkel von 40° eine vergleichbare initiale Korngröße von 2,5mm² aufweist wie die Fremdkeimvorlage SiC_1,7_sprü1 bei einem Benetzungswinkel von 100°. Eine initial feinkörnige Gefügestruktur mit einer durchschnittlichen Korngröße

$<3\text{mm}^2$ ist daher sowohl mit einer initial benetzbaren als auch mit einer nichtbenetzbaren SiC-Fremdkeimvorlage herstellbar. Ebenfalls wird deutlich, dass bei einem Benetzungswinkel von 0° die initiale Korngröße zwischen 2mm^2 bei der Probe SiC_0,7_bett und 10mm^2 bei der Probe SiC_1,7_sprü4 variiert. Der initiale Benetzungswinkel lässt daher keine direkte Aussage über die sich ausbildende durchschnittliche initiale Korngröße zu.

Im zweiten Diagramm oben rechts der Abb. 6.19 ist die initiale Korngröße über den Längenanteil der Siliciumnitridbeschichtung aufgetragen. Darin wird gezeigt, dass Fremdkeimvorlagen mit einem hohen Längenanteil von über 50% (SiC_1,7_sprü1) eine vergleichbare initiale Korngröße von $2,5\text{mm}^2$ besitzen, wie Fremdkeimvorlagen mit einem Längenanteil von 0% (SiC_1,7_sprü2). Gleichzeitig variiert bei einer vollständig geschlossenen Fremdkeimvorlage, was einem Siliciumnitridlängenanteil von 0% entspricht, die initiale Korngröße zwischen 2mm^2 (SiC_0,7_bett) und 10mm^2 (SiC_1,7_sprü4). Demzufolge kann die initiale durchschnittliche Korngröße nicht durch den Längenanteil der Siliciumnitridbeschichtung im variierten Bereich zwischen 0-50% beschrieben werden.

Das Diagramm unten links der Abb. 6.19 zeigt die initiale Korngröße in Abhängigkeit der eingesetzten Partikelgröße. Dabei erzeugen Partikel $>100\mu\text{m}$ eine initiale Korngröße von ca. 2mm^2 . Bei einer eingesetzten Partikelgröße zwischen $0,7\text{-}10\mu\text{m}$ variiert dagegen die initiale Korngröße in einem Bereich zwischen $2\text{-}10\text{mm}^2$. Eine eindeutige Abhängigkeit der durchschnittlichen initialen Korngröße von der Partikelgröße im variierten Bereich zwischen $0,7\text{-}5500\mu\text{m}$ ist nicht zu erkennen.

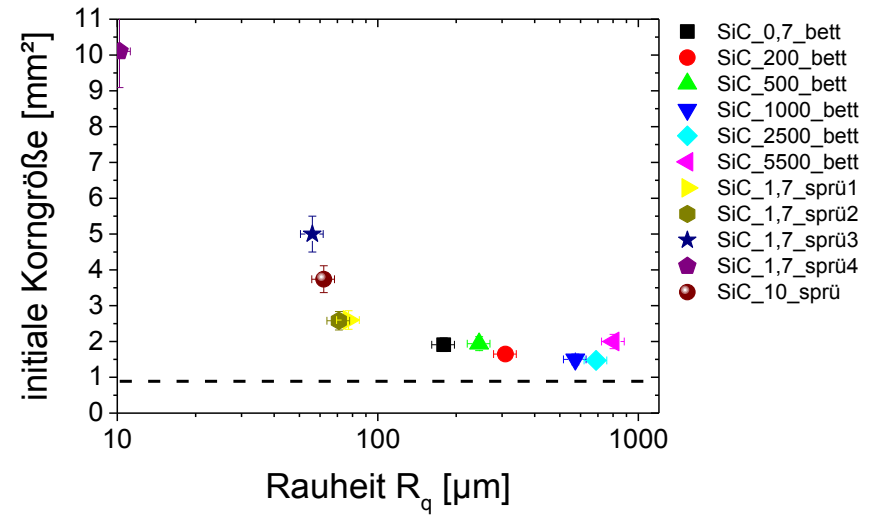
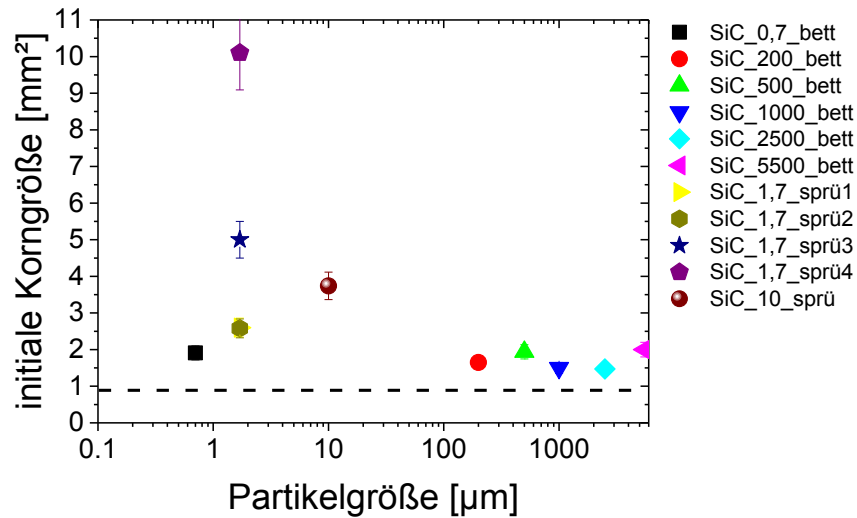
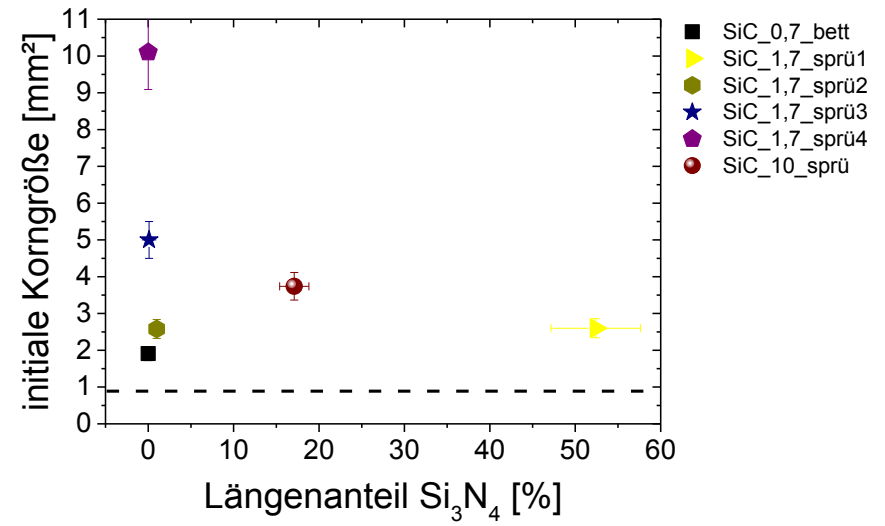
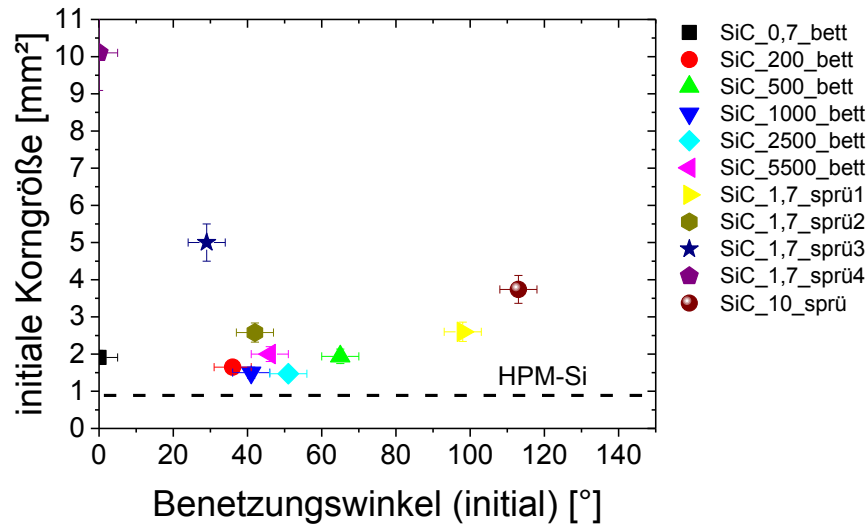


Abb. 6.19: Einfluss des Benetzungswinkels, des Längenanteils der Siliciumnitridbeschichtung, der Partikelgröße und der Rauheit einer SiC-Fremdkernvorlage auf die initiale Korngröße im Vergleich zur HPM-Si Referenz

Im vierten Diagramm unten rechts der Abb. 6.19 ist die initiale Korngröße über den ermittelten Oberflächenrauheitswert R_q dargestellt. Darin wird deutlich, dass mit zunehmendem Rauheitswert die initiale Korngröße abnimmt und sich der HPM-Si Referenz annähert. Die größte Korngröße von 10mm^2 ergibt sich für die Probe SiC_1,7_sprü4 bei einem R_q -Wert von $10\mu\text{m}$. Anschließend nimmt die durchschnittliche Korngröße bis auf $1,5\text{mm}^2$ logarithmisch ab. Ab einem R_q -Wert $>100\mu\text{m}$ ist die initiale Korngröße nahezu konstant. Die Oberflächenrauheit ist somit ein wichtiger Parameter, der die initiale Korngröße beeinflusst. Der initiale Benetzungswinkel und der Si_3N_4 -Anteil haben dagegen im variierten Bereich keinen signifikanten Einfluss auf die initiale Korngröße.

Nach der Charakterisierung des initialen Korngefüges folgt nun die Bestimmung der Orientierungsverteilung an den Horizontalscheiben H2 (siehe Abb. 6.20). Dafür werden die detektierten Orientierungen in einem Eulerdreieck dargestellt und mit dem Referenzprozess HPM-Si verglichen. Die Miller'schen Indizes hkl sind bis 10 indiziert. Der Mittelpunkt der Kreise stellt die Kornorientierung dar und der Durchmesser des Kreises ist ein Maß für den Flächenanteil der Orientierung. Um die Homogenität der Orientierungsverteilung zu quantifizieren, wird zusätzlich der Variationskoeffizient CV_{GO} angegeben. Die homogenste Orientierungsverteilung mit einem CV_{GO} -Wert von 0,9 ergibt sich für die HPM-Si Referenz. Da der CV_{GO} -Wert bei allen anderen SiC-Fremdkeimvorlagen höhere Werte annimmt, steigt die Inhomogenität der Orientierungsverteilungen. Der maximale CV_{GO} -Wert von 4,9 wird auf der Probe SiC_10_sprü ermittelt. Diese besitzt eine Vorzugsorientierung in $\langle 100 \rangle$ -Richtung. Im Vergleich zu den gesprühten SiC-Fremdkeimvorlagen erhöhen gebettete SiC-Fremdkeimvorlagen die Orientierungshomogenität. Ein Erklärungsansatz wird im Kapitel 6.4 gegeben.

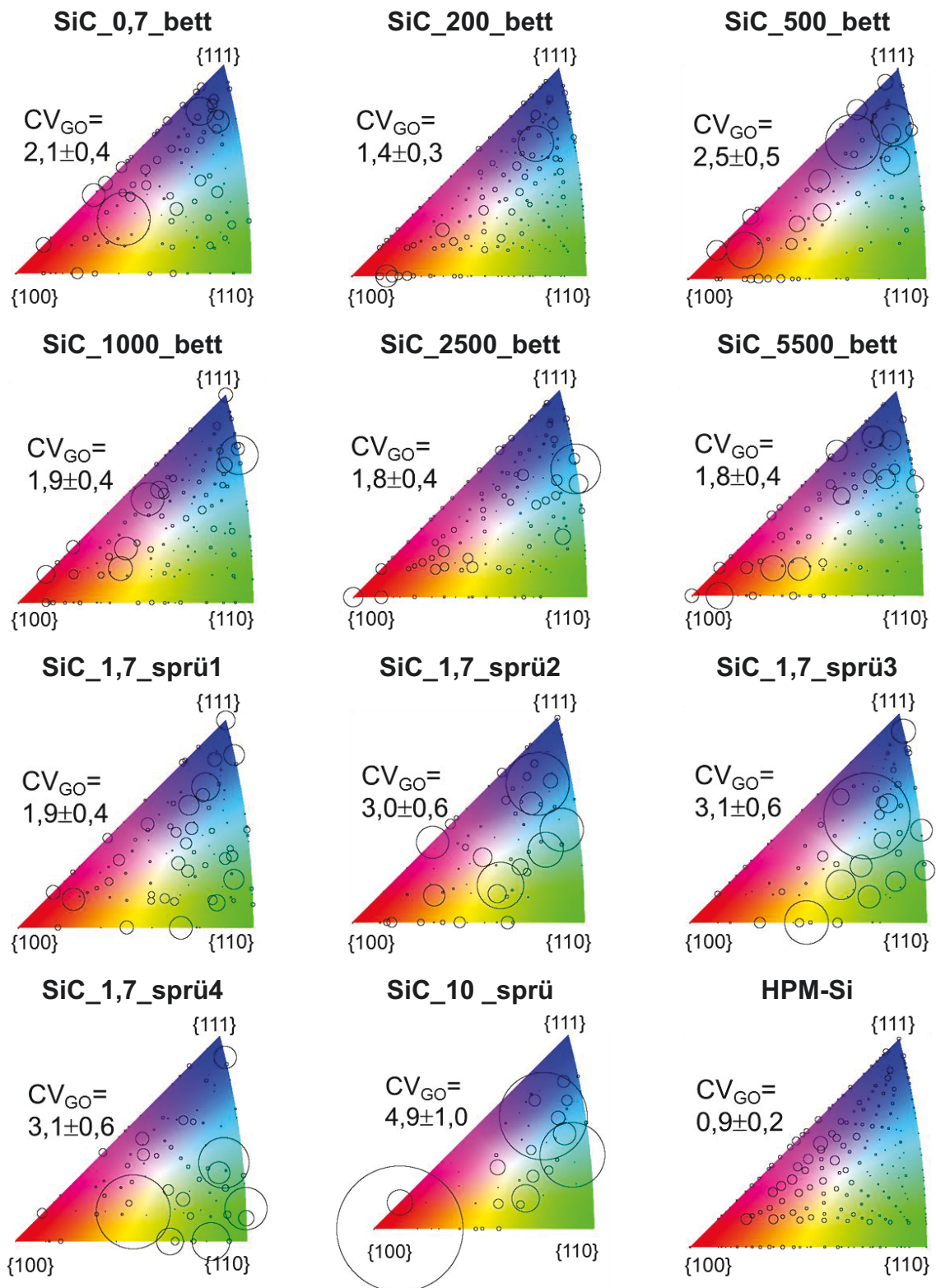


Abb. 6.20: Orientierungsverteilung für eingebettete und aufgesprühte Fremdkeimvorlagen, hergestellt aus SiC-Partikeln unterschiedlicher Größe nach 20mm Kornwachstum, dargestellt in einem Eulerdreieck im Vergleich zu HPM-Si

Die Charakterisierung des Korngrenzenlängenanteils von Fremdkeimvorlagen aus SiC-Partikeln im Vergleich zu HPM-Si ist in der Abb. 6.21 gezeigt. Der insgesamt höchste random-Korngrenzenlängenanteil mit 70% und niedrigste $\Sigma 3$ Korngrenzenlängenanteil von unter 20% weist der Referenzprozess HPM-Si auf. Im Vergleich dazu werden bei allen SiC-Fremdkeimvorlagen geringere Anteile an random bzw. höhere Anteile an $\Sigma 3$ Korngrenzen detektiert. Unabhängig von der Herstellungsart und der Partikelgröße liegen die Anteile an $\Sigma 3$ Korngrenzen bei den meisten Proben zwischen 40-50% bzw. an random-Korngrenzen zwischen 20-30%. Eine mögliche Erklärung, warum die Rauheit den Korngrenzenlängenanteil nicht beeinflusst, wird in Kapitel 6.4 vorgestellt.

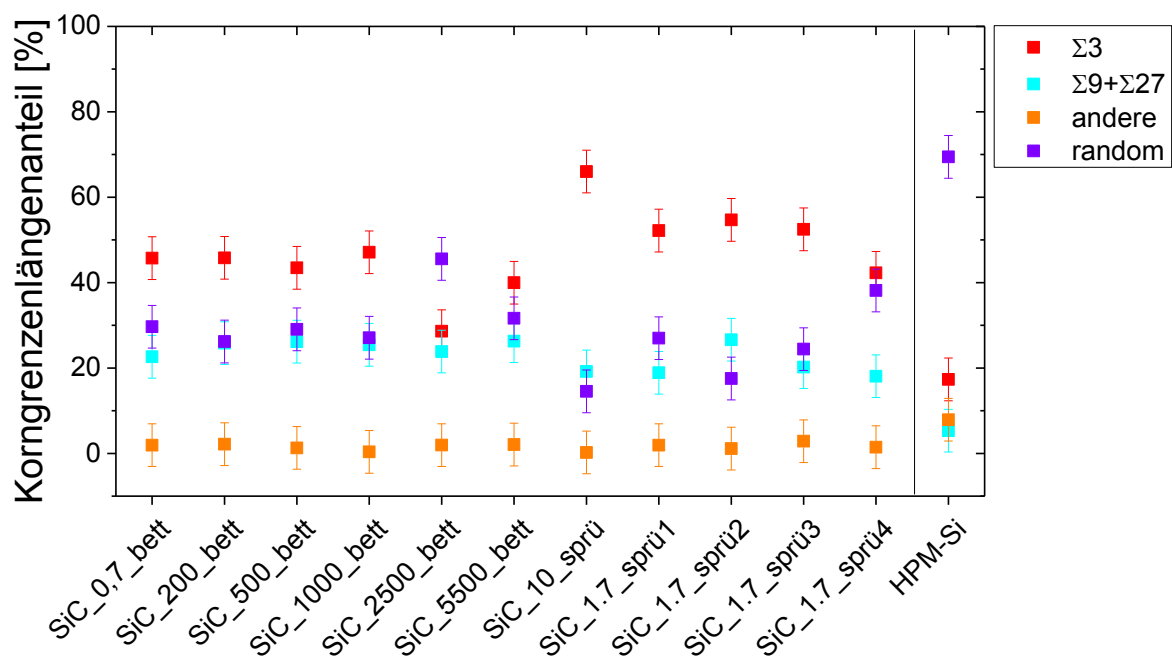


Abb. 6.21: Korngrenzenlängenanteil für eingebettete und aufgesprühte Fremdkeimvorlagen, hergestellt aus SiC-Partikeln unterschiedlicher Größe nach 20mm Kornwachstum im Vergleich zu HPM-Si

SiO₂

In der Abb. 6.22 sind der Einfluss des Benetzungswinkels, des Längenanteils der Siliciumnitridbeschichtung, der Partikelgröße und der Rauheit von SiO₂-

6.3 Bestimmung des initialen Korngefüges

Fremdkeimvorlagen auf die initiale Korngröße gezeigt. Diese variiert zwischen 0,8-4,2mm². Im Vergleich zur SiC-Fremdkeimvorlage erzeugen drei Fremdkeimvorlagen aus SiO₂ eine zur HPM-Si Referenz vergleichbare initiale Korngröße. Die initiale Korngröße auf der Fremdkeimvorlage SiO₂_3380_bett konnte nicht bestimmt werden, da sich die SiO₂- Partikel mit dem Kristall verbunden haben. Während des Abkühlprozesses führte dies auf Grund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten zu Rissen im Kristall. Die Präparation der Horizontalscheibe H1 sowie die Auswertung der initialen Gefügestruktur waren daher nicht möglich.

Die Abhängigkeit der initialen Korngröße vom Benetzungswinkel ist im oberen linken Diagramm der Abb. 6.22 dargestellt. Wie auch bei der SiC-Fremdkeimvorlage beobachtet, erzeugen SiO₂-Fremdkeimvorlagen mit einem Benetzungswinkel von >90° als auch <90° eine initial feinkörnige Gefügestruktur mit einer durchschnittlichen Korngröße <3mm². Ebenfalls variiert bei einem konstanten Benetzungswinkel die initiale Korngröße. Eine direkte Korrelation des initialen Benetzungswinkels mit der durchschnittlichen initialen Korngröße ist daher nicht erkennbar.

Im zweiten Diagramm oben rechts der Abb. 6.22 wird die initiale Korngröße über den Längenanteil der Siliciumnitridbeschichtung aufgetragen. Da bei allen Proben eine geschlossene SiO₂-Fremdkeimvorlage hergestellt wurde, kann keine Aussage über den Zusammenhang zwischen dem Längenanteil der Siliciumnitridbeschichtung und der initialen Korngröße getroffen werden.

Das Diagramm unten links der Abb. 6.22 zeigt die initiale Korngröße in Abhängigkeit der eingesetzten Partikelgröße. Vergleichbar zu den SiC-Fremdkeimvorlagen werden bei einer eingesetzten SiO₂-Partikelgröße >100µm die geringsten initialen Korngrößen von ca. 1mm² gemessen. Dagegen variiert die initiale Korngröße zwischen 1-4mm² für SiO₂ Partikel mit einer Größe von 3µm. Eine eindeutige Abhängigkeit der durchschnittlichen initiale Korngröße von der Partikelgröße im variierten Bereich zwischen 3-3380µm ist somit nicht erkennbar.

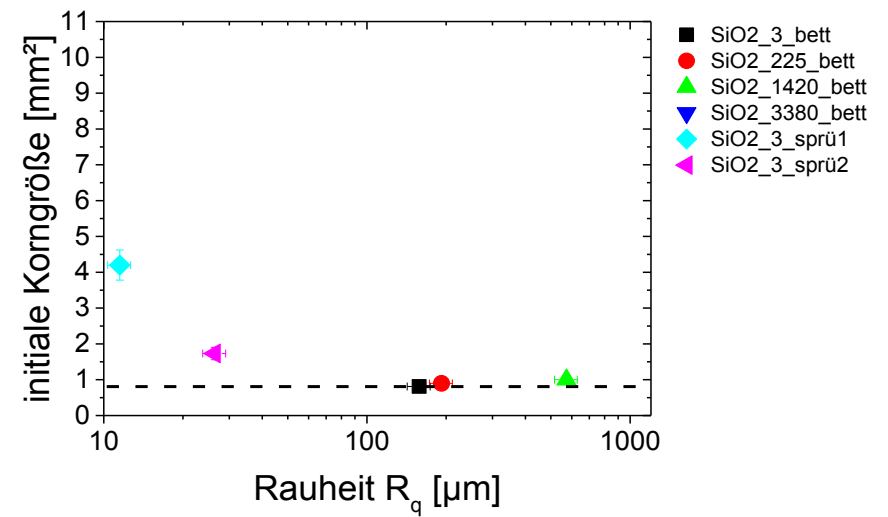
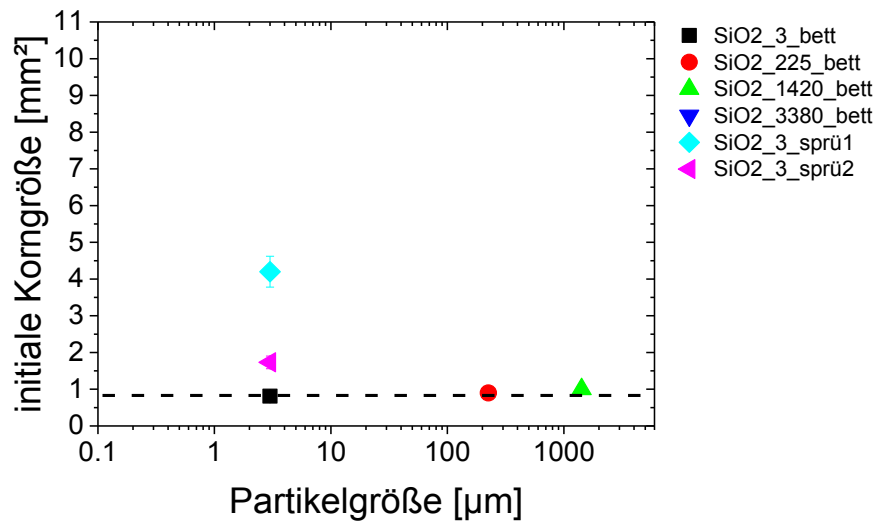
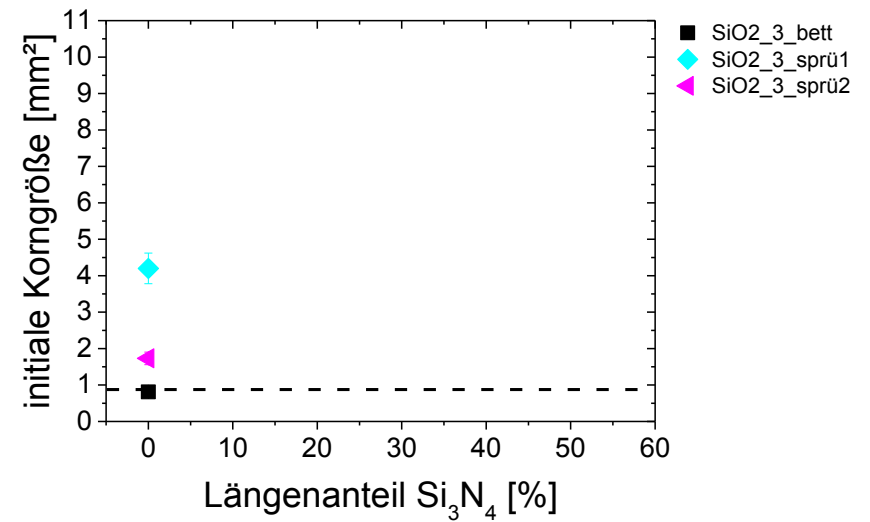
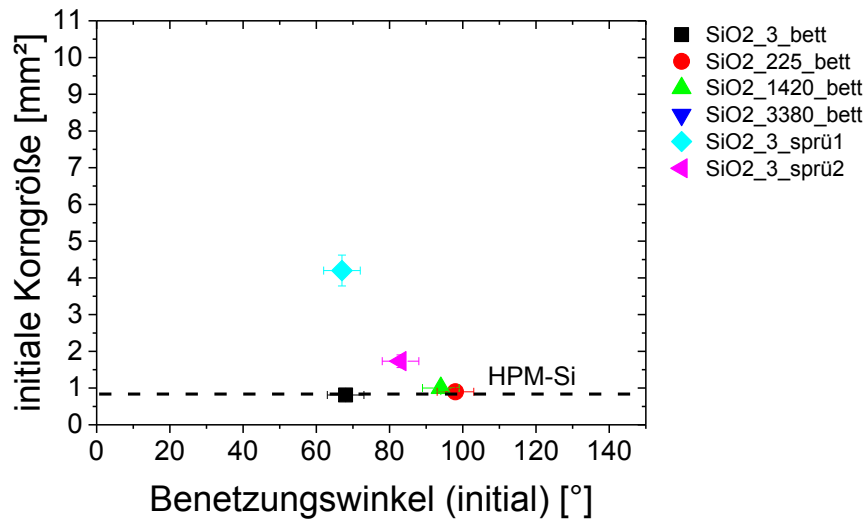


Abb. 6.22: Einfluss des Benetzungswinkels, des Längenanteils der Siliciumnitridbeschichtung, der Partikelgröße und der Rauheit einer SiO₂-Fremdkeimvorlage auf die initiale Korngröße im Vergleich zur HPM-Si Referenz

6.3 Bestimmung des initialen Korngefüges

Im vierten Diagramm unten rechts der Abb. 6.22 ist die initiale Korngröße über den ermittelten Oberflächenrauheitswert R_q dargestellt. Wie auch bei den SiC-Fremdkeimvorlagen detektiert, nimmt mit zunehmendem Rauheitswert die initiale Korngröße ab und ist ab einem R_q -Wert von $100\mu\text{m}$ vergleichbar mit der HPM-Si Referenz. Bei R_q -Werten $<100\mu\text{m}$ sind die initialen Korngrößen bei den SiO_2 -Fremdkeimvorlagen aber deutlich kleiner als bei den SiC-Fremdkeimvorlagen. Demzufolge existieren weitere Einflussfaktoren, welche im Kapitel 6.4 diskutiert werden.

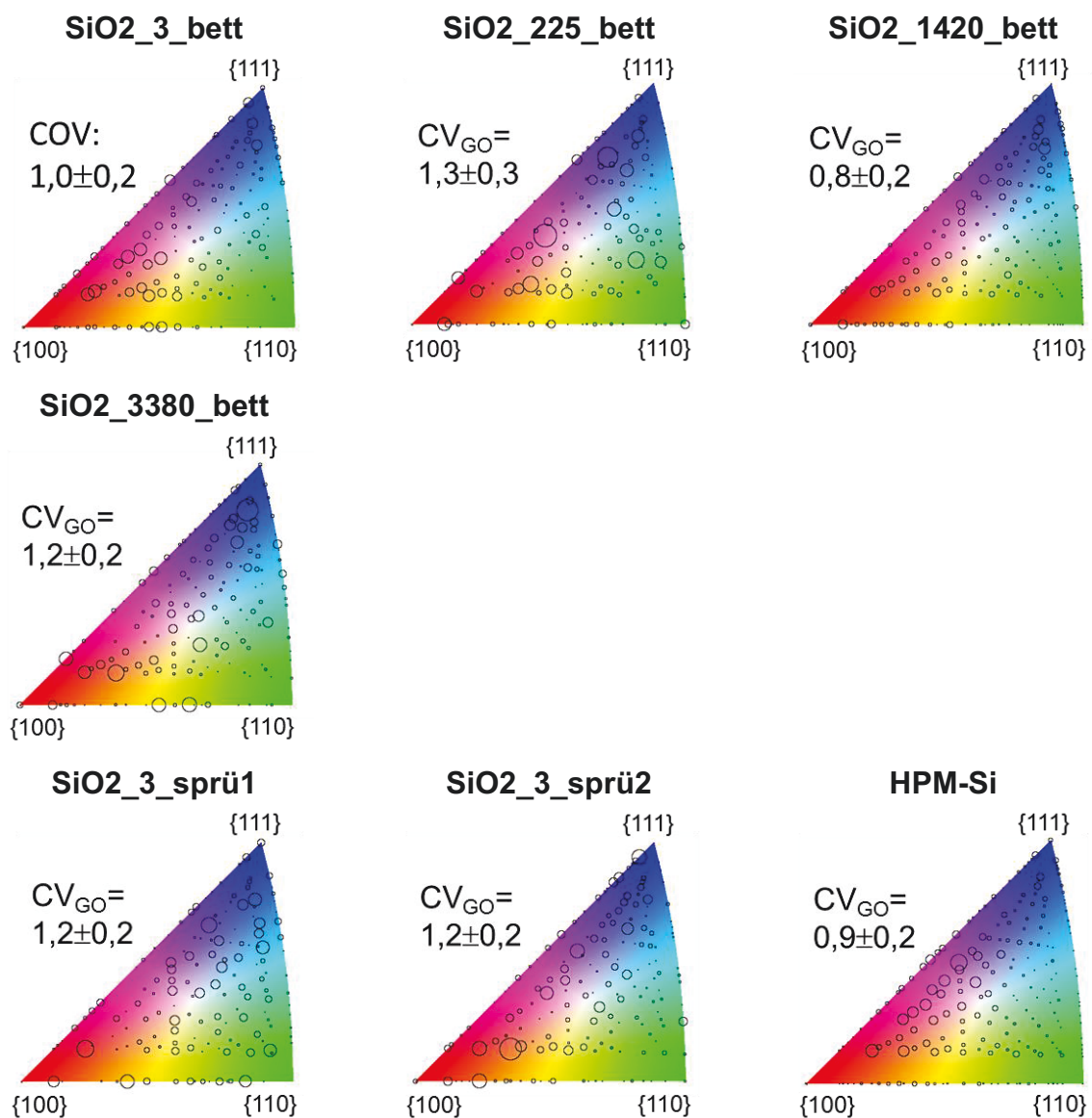


Abb. 6.23: Orientierungsverteilung für eingebettete und aufgesprühte Fremdkeimvorlagen, hergestellt aus SiO_2 -Partikeln unterschiedlicher Größe nach 20mm Kornwachstum, dargestellt in einem Eulerdreieck im Vergleich zu HPM-Si

Im Folgenden sollen die Orientierungsverteilungen der SiO_2 -Fremdkeimvorlagen an den Horizontalscheiben H2 bestimmt und mit dem Referenzprozess HPM-Si verglichen werden (siehe Abb. 6.23). Zur Quantifizierung der Orientierungshomogenität wird zusätzlich der Variationskoeffizient CV_{GO} herangezogen. Im Gegensatz zu den SiC-Fremdkeimvorlagen führen SiO_2 -Fremdkeimvorlagen zu homogeneren Orientierungsverteilungen, welche einen vergleichbar zum HPM-Si Referenzkristall niedrigen CV_{GO} Wert von <1 aufweisen. Des Weiteren ist keine Vorzugsorientierung bei den SiO_2 -Fremdkeimvorlagen erkennbar. Eine Korrelation zwischen der Orientierungsverteilung und dem Benetzungswinkel, der Partikelgröße bzw. der Rauheit konnte allerdings nicht festgestellt werden.

Die Charakterisierung des Korngrenzenlängenanteils von Fremdkeimvorlagen aus SiO_2 -Partikeln im Vergleich zu HPM-Si ist in der Abb. 6.24 gezeigt. Im Gegensatz zur SiC-Fremdkeimvorlage erhöht die SiO_2 -Fremdkeimvorlage den Anteil an random Korngrenzen bzw. reduziert den Anteil an $\Sigma 3$ Korngrenzen. Die zwei Proben SiO2_3_bett und SiO2_3_sprü1 zu HPM-Si weisen einen erhöhten random-Korngrenzenlängenanteil mit über 60% und einen reduzierten $\Sigma 3$ Korngrenzenlängenanteil von ca. 20% auf, welche mit dem Referenzprozess HPM-Si vergleichbar sind. Eine Abhängigkeit der Korngrenzenlängenverteilung von der Partikelgröße, der Rauheit oder des Benetzungswinkels wird nicht festgestellt.

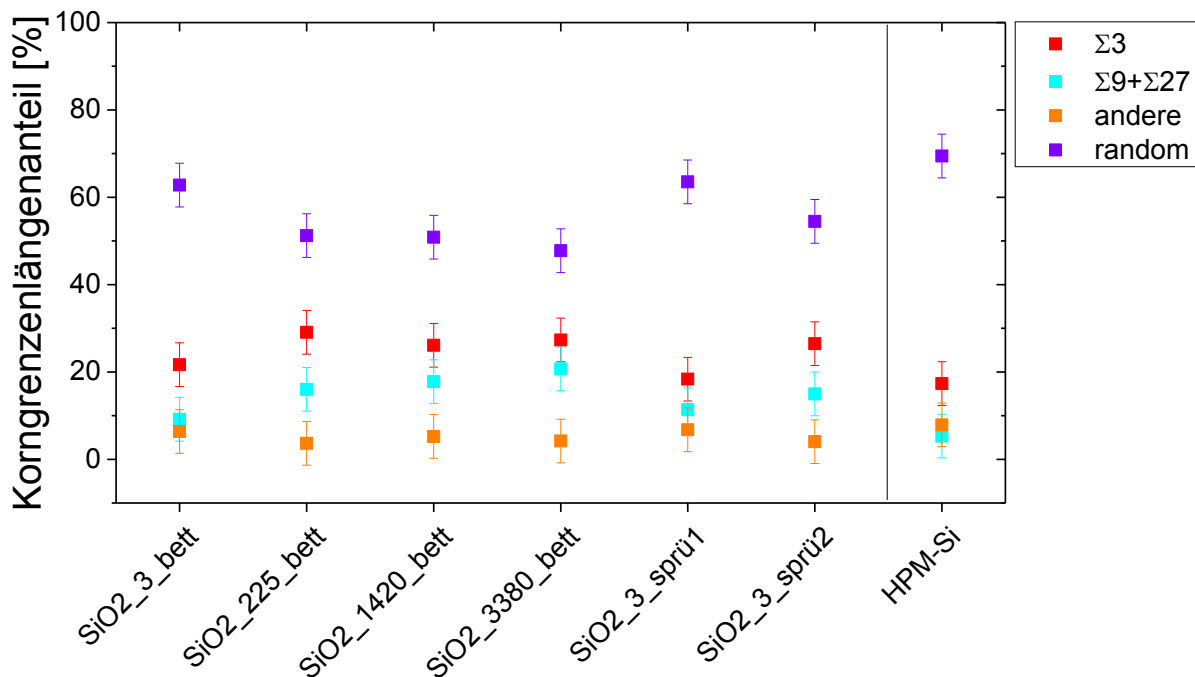


Abb. 6.24: Korngrenzlängenanteil für eingebettete und aufgesprühte Fremdkeimvorlagen, hergestellt aus SiO₂-Partikeln unterschiedlicher Größe nach 20mm Kornwachstum im Vergleich zu HPM-Si

Al₂O₃

In der Abb. 6.25 sind der Einfluss des Benetzungswinkels, des Längenanteils der Siliciumnitridbeschichtung, der Partikelgröße und der Rauheit von Al₂O₃-Fremdkeimvorlagen auf die initiale Korngröße gezeigt. Diese variiert zwischen 0,8-6,3mm². Demzufolge können unter Verwendung von Al₂O₃-Partikeln initiale Korngrößen eingestellt werden, die zur HPM-Si Referenz vergleichbar sind. Allerdings ergibt sich, wie auch bei den SiC- und SiO₂-Fremdkeimvorlagen beobachtet, keine Korrelation zwischen dem Benetzungswinkel und der initialen Korngröße (siehe Abb. 6.25 oben links).

Im zweiten Diagramm oben rechts der Abb. 6.25 wird die initiale Korngröße über den Längenanteil der Siliciumnitridbeschichtung aufgetragen. Vergleichbar zur SiC-Fremdkeimvorlage kann auch bei der Al₂O₃-Fremdkeimvorlage im variierten Bereich kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Längenanteil der Siliciumnitridbeschichtung und der initialen Korngröße festgestellt werden.

Im Diagramm unten links der Abb. 6.25 ist die initiale Korngröße in Abhängigkeit der eingesetzten Partikelgröße dargestellt. Wie auch bei der SiC- und SiO₂-Fremdkeimvorlage beobachtet, führen Al₂O₃-Partikel >100µm zu einer geringen initialen Korngröße. Bei einer Partikelgröße von 3µm variiert die initiale Korngröße dagegen zwischen 1-7mm². Dieses Resultat ist konsistent mit den Ergebnissen der SiC- und SiO₂-Fremdkeimvorlage.

Im vierten Diagramm unten rechts der Abb. 6.25 ist die initiale Korngröße über den ermittelten Oberflächenrauheitswert R_q aufgetragen. Wie auch bei den SiC- und SiO₂-Fremdkeimvorlagen beobachtet, nimmt die initiale Korngröße bis zu einem R_q-Wert von 100µm ab und bleibt anschließend nahezu unverändert. Die Unterschiede in der Korngröße bei R_q-Werten <100µm zwischen SiC-, SiO₂ und Al₂O₃-Fremdkeimvorlagen werden im Kapitel 6.4 diskutiert.

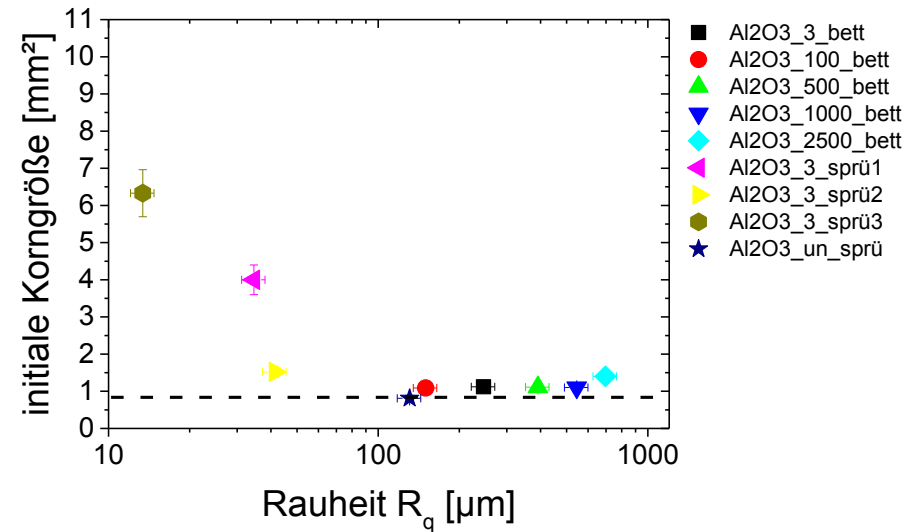
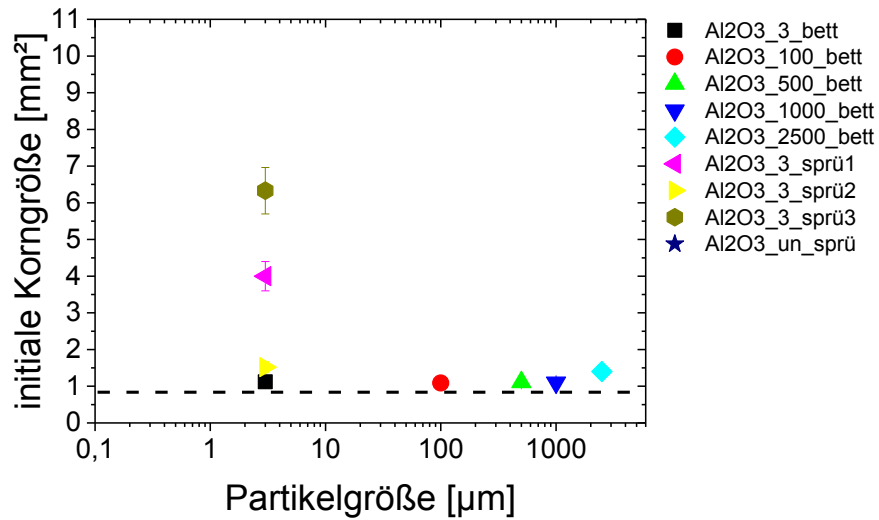
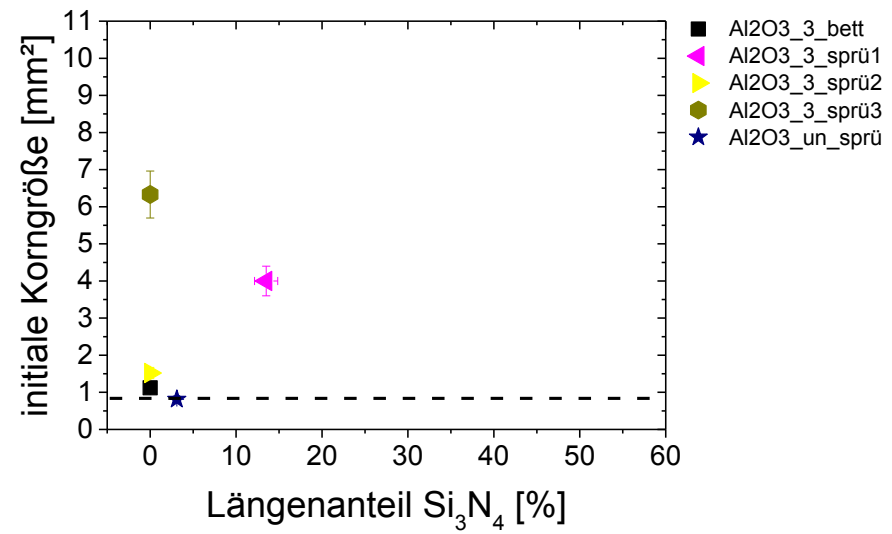
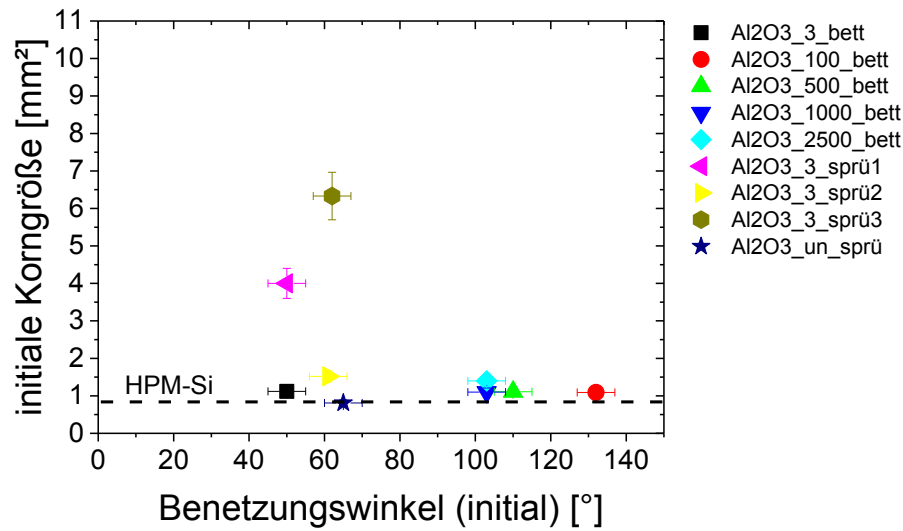


Abb. 6.25: Einfluss des Benetzungswinkels, des Längenanteils der Siliciumnitridbeschichtung, der Partikelgröße und der Rauheit einer Al₂O₃-Fremdkeimvorlage auf die initiale Korngröße im Vergleich zur HPM-Si Referenz

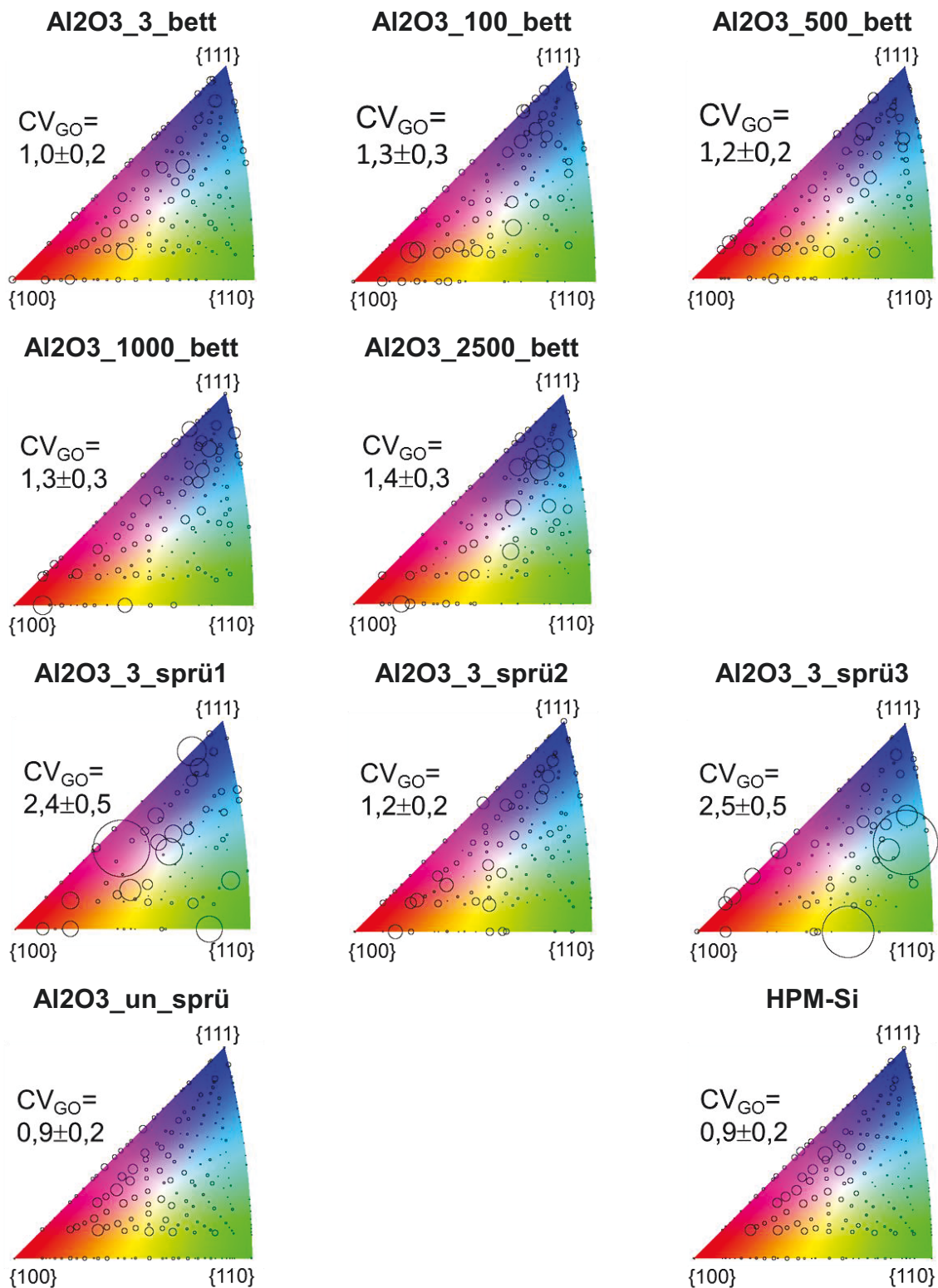


Abb. 6.26: Orientierungsverteilung für eingebettete und aufgesprühte Fremdkeimvorlagen, hergestellt aus Al₂O₃-Partikeln unterschiedlicher Größe nach 20mm Kornwachstum, dargestellt in einem Eulerdreieck im Vergleich zu HPM-Si

6.3 Bestimmung des initialen Korngefüges

Die Orientierungsverteilungen der Al_2O_3 -Fremdkeimvorlagen an den Horizontalscheiben H2 sind in Abb. 6.26 dargestellt. Um die Homogenität der Orientierungsverteilung zu quantifizieren, wird wieder der Variationskoeffizient CV_{GO} angegeben. Dieser variiert bei den Al_2O_3 -Fremdkeimvorlagen zwischen 0,9-2,5. Eine zum HPM-Si Referenzkristall vergleichbare homogene Orientierungsverteilung kann somit auch mit diesem Material hergestellt werden. Die Variation der CV_{GO} -Werte nimmt im Vergleich zu den SiO_2 -Fremdkeimvorlagen allerdings deutlich zu. Eine Abhängigkeit zwischen der Orientierungsverteilung und dem Benetzungswinkel, der Partikelgröße bzw. der Rauheit konnte allerdings nicht festgestellt werden.

Die Charakterisierung des Korngrenzenlängenanteils von Fremdkeimvorlagen aus Al_2O_3 -Partikeln im Vergleich zu HPM-Si ist in der Abb. 6.27 gezeigt. Die Proben $\text{Al}_2\text{O}_3_3_bett$ und $\text{Al}_2\text{O}_3_un_sprü$ weisen einen erhöhten Anteil an random bzw. reduzierten Anteil an $\Sigma 3$ Korngrenzen auf, welcher jeweils vergleichbar zum Referenzprozess HPM-Si ist.

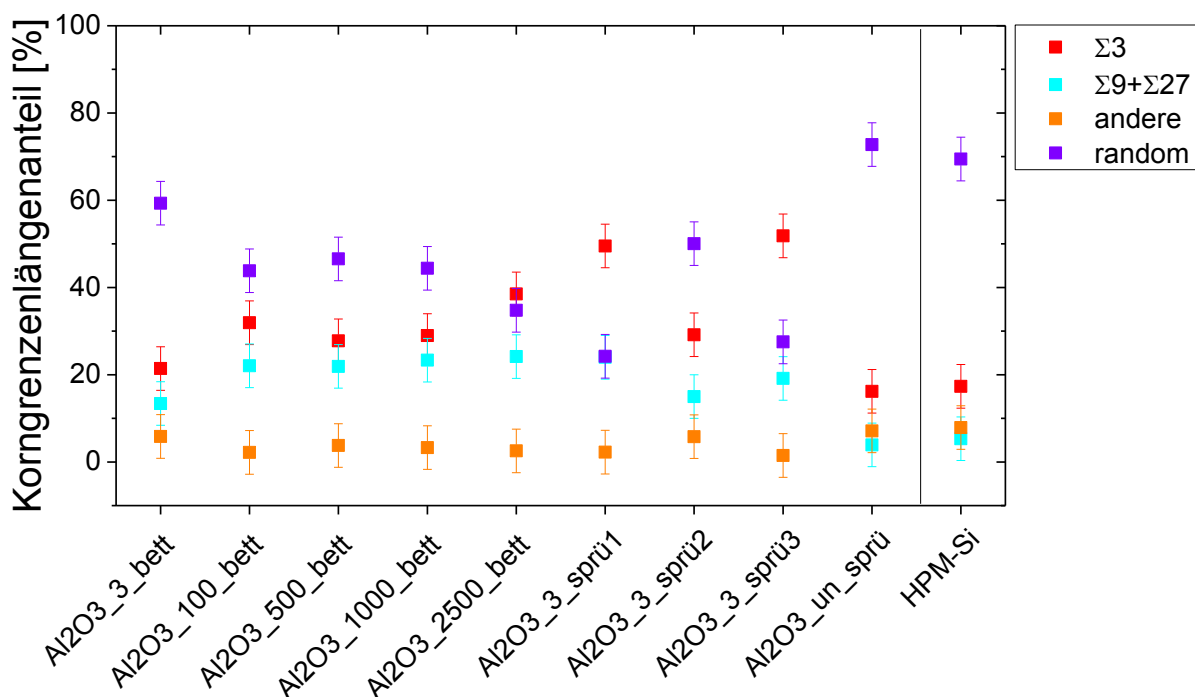


Abb. 6.27: Korngrenzenlängenanteil für eingebettete und aufgesprühte Fremdkeimvorlagen, hergestellt aus Al_2O_3 -Partikeln unterschiedlicher Größe nach 20mm Kornwachstum im Vergleich zu HPM-Si

Unabhängig von der Herstellungsart und der Partikelgröße liegen die Anteile an $\Sigma 3$ Korngrenzen bei den anderen Proben zwischen 30-50%. Der Anteil an random-Korngrenzen nimmt Werte zwischen 20-50% an.

6.4 Diskussion

Im vorangegangenen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass der Einsatz von Fremdkeimvorlagen die initiale Gefügestruktur beeinflusst. Im Vergleich zum HPM-Si, welches sich durch eine geringe initiale Korngröße von kleiner 1mm^2 , eine homogene Orientierungsverteilung mit einem CV_{GO} -Wert <1 sowie einen erhöhten Anteil an random-Korngrenzen auszeichnet, führten allerdings nur wenige Fremdkeimvorlagen zu vergleichbaren Gefügestrukturen (siehe Tab. 6.1).

Tab. 6.1: Übersicht über die Eigenschaften der initialen Gefügestrukturen in Abhängigkeit der verwendeten Fremdkeimvorlage

HPM-Si Referenz	SiC	SiO ₂	Al ₂ O ₃
initiale Korngröße ca. 1mm^2	ja	ja	ja
homogene Orientierungsverteilung mit CV_{GO} -Wert <1	nein	ja	ja
hoher Anteil an random-Korngrenzen 60-70%	nein	ja	ja

6.4.1 Initiale Korngröße

In den Abb. 6.19, Abb. 6.22 und Abb. 6.25 war zu erkennen, dass der Parameter „Oberflächenrauheit“ die initiale Korngröße beeinflusst, welcher wiederum von der eingesetzten Partikelgröße abhängt. Eine eindeutige Abhängigkeit vom Benetzungs-

winkel und des Anteils der Si_3N_4 -Beschichtung war nicht ersichtlich. Im Folgenden werden die Einflussgrößen separat behandelt und gezeigt, warum ein bzw. kein Einfluss auf die initiale Korngröße zu erwarten ist.

Einfluss des Benetzungswinkels

In der Abb. 6.28 ist nach der klassischen Keimbildungstheorie der Zusammenhang zwischen der Keimbildungsrate, der Unterkühlung und dem Kontaktwinkel zwischen dem Keim und der Fremdkeimvorlage dargestellt. Die Keimbildungsrate (siehe Formel 2.28) nimmt dabei mit ansteigender Unterkühlung für einen konstanten Kontaktwinkel stetig zu. Wie im Kapitel 2.1 gezeigt, reduziert ein Benetzungswinkel von $<90^\circ$ die Grenzflächenenergie zwischen Kristall und Substrat, wodurch ein geringerer Kontaktwinkel resultiert. Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass der Benetzungswinkel zwischen dem flüssigen Silicium und der Fremdkeimvorlage, die beide von Gas umgeben sind, direkt mit dem Kontaktwinkel zwischen dem festen Silicium und der Fremdkeimvorlage, die beide von flüssigen Silicium umgeben sind, korreliert.

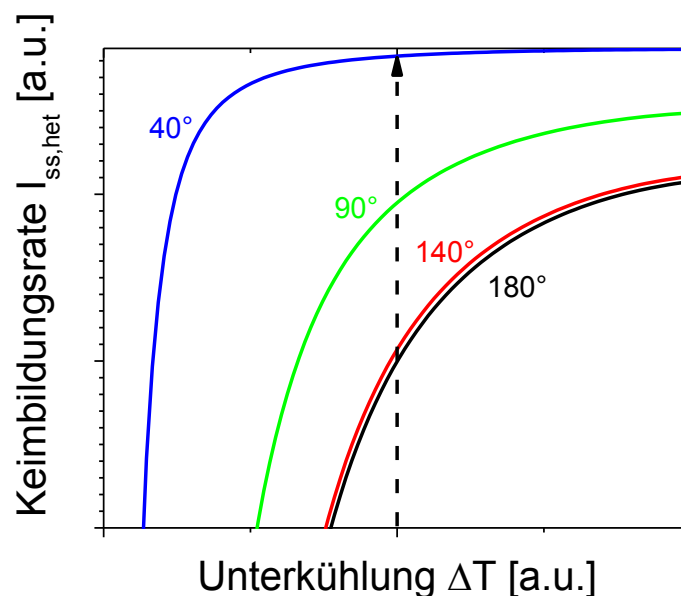


Abb. 6.28: Keimbildungsrate in Abhängigkeit von der Unterkühlung und dem Kontaktwinkel zwischen der Fremdkeimvorlage und dem Siliciumkeim

Wie der gestrichelte Pfeil in der Abbildung ebenfalls verdeutlicht, erhöht sich bei einer konstanten Unterkühlung die Keimbildungsrate mit abnehmendem Kontaktwinkel.

Demzufolge sollte eine benetzbare Fremdkeimvorlage eine höhere initiale Keimanzahl hervorrufen, was im Vergleich zu einer nichtbenetzbaren Fremdkeimvorlage zu einer geringeren initialen Korngröße führt. Diese These wird von Appapillai et al. [139] gestützt, der in seinen Experimenten die Unterkühlung von Silicium sowohl auf benetzbaren als auch auf nichtbenetzbaren Fremdkeimvorlagen untersuchte. Dabei konnte gezeigt werden, dass die heterogene Keimbildung bevorzugt auf Substraten mit einem Benetzungswinkel kleiner 90° stattfindet.

Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit weisen diesen Zusammenhang allerdings nicht eindeutig nach. Sowohl Benetzungswinkel kleiner als auch größer 90° führen zu einer hohen Kornanzahl mit geringer Größe. Ein Grund für diesen Befund könnte darin liegen, dass der initiale Benetzungswinkel nach Aufschmelzen des Rohstoffs nicht mit dem Kontaktwinkel zu Beginn der Kristallisation vergleichbar ist. Da die Kristallisation am Tiegelboden nicht zum Zeitpunkt des Aufschmelzens stattfindet, kann flüssiges Silicium mit der Fremdkeimvorlage reagieren, wodurch sich der Kontaktwinkel ändert. Dieser Vorgang ist aber mit einem Sessile Drop Experiment nicht nachstellbar, da sich die Prozessbedingungen am Tripelpunkt im Vergleich zur Kristallisation unterscheiden. Der initiale Benetzungswinkel ist demnach nicht geeignet, um eine Korrelation zwischen dem Kontaktwinkel und der initialen Gefügestruktur herzustellen.

Einfluss des Längenanteils der Si_3N_4 -Beschichtung

Wird die Fremdkeimvorlage nicht vollständig vom Keim bedeckt, entstehen nach dem Modell von Cassie und Baxter Hohlräume. Je höher der Längenanteil dieser mit Gas gefüllten Hohlräume ausfällt, desto größer wird der Benetzungswinkel. Gleiches gilt, wenn der Keim nicht vollständig auf einer Fremdkeimvorlage aufliegt, sondern zusätzlich mit einer zweiten Fremdkeimvorlage (Si_3N_4 -Beschichtung) in Kontakt tritt, welche einen höheren Benetzungswinkel aufweist. Dieser Zusammenhang für die drei verschiedenen Fremdkeimvorlagen SiC , SiO_2 und Al_2O_3 ist in der Abb. 6.29 dargestellt.

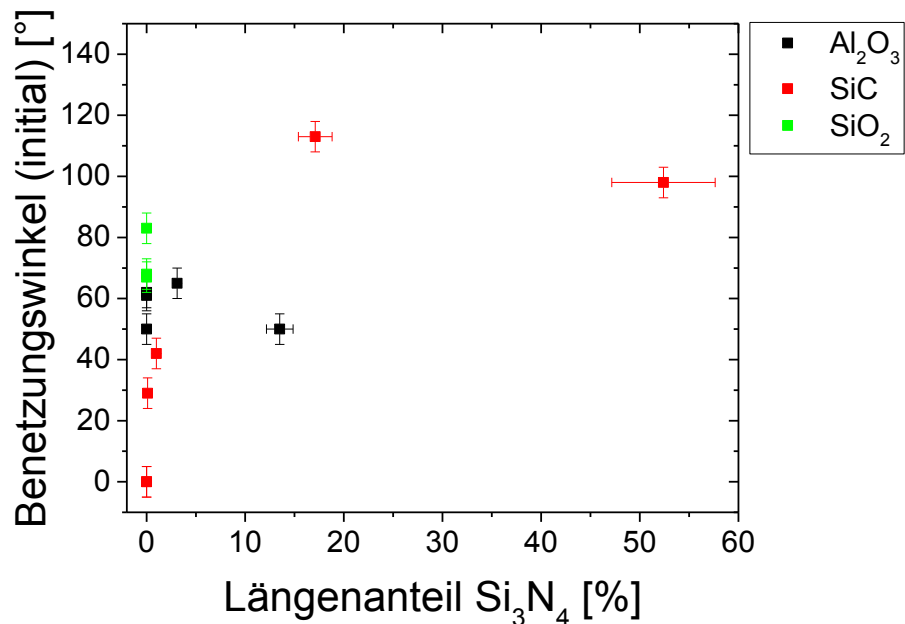


Abb. 6.29: Einfluss des Längenanteils der Si₃N₄-Beschichtung an der Oberfläche auf den initialen Benetzungswinkel

Darin wird deutlich, dass bei der SiC-Fremdkeimvorlage die Erhöhung des Si₃N₄-Längenanteils zu einem Anstieg des initialen Benetzungswinkels führt. Bei den SiO₂- bzw. Al₂O₃-Fremdkeimvorlagen kann dieser Trend nicht bestätigt werden. Mögliche Ursache könnte die zu geringe Variation des Si₃N₄-Längenanteils bzw. Anzahl von Messwerten sein. Der initiale Benetzungswinkel müsste daher auf den SiO₂- bzw. Al₂O₃-Fremdkeimvorlagen bei jeweils einem Si₃N₄-Längenanteil von ca. 50% detektiert werden. Da diese Werte nicht vorliegen, kann die Anwendbarkeit des Modells von Cassie Baxter weder bestätigt noch widerlegt werden.

Einfluss der Partikelgröße

Wie Fletcher in seiner Theorie gezeigt hat, besitzt die Größe des Partikels, auf dem der Keim gebildet wird, neben dem Benetzungswinkel einen entscheidenden Einfluss auf die Keimbildungsenergie. Ist die Partikelgröße dabei größer als der kritische Keimbildungsradius, verringert sich die kritische heterogene Keimbildungsenergie ΔG^*_{het} gegenüber ΔG^* , was der kritischen homogenen Keimbildungsenergie in der Schmelze entspricht. Für Benetzungswinkel $< 90^\circ$ beträgt diese Reduktion 50% und

mehr. Dafür muss die Partikelgröße ca. das 10fache des kritischen Keimbildungsradius betragen.

Jedoch ist das Modell von Fletcher nur bedingt auf die Keimbildung von Silicium auf den Fremdkeimvorlagen anwendbar, denn das Modell geht von Partikeln aus, die sich komplett in der Schmelze befinden. In den hier vorliegenden Fällen erzeugen die Partikel eine mehr oder weniger geschlossene Schicht, deren Rauheit von der eingesetzten Partikelgröße abhängt. Je größer die Partikel sind, desto rauer sind die Schichten, unabhängig vom Material. Deshalb ergibt sich indirekt über die Rauheit ein Einfluss, der im Folgenden weiter erläutert wird.

Einfluss der Rauigkeit

Wie im Kapitel 2 erläutert, beeinflusst die Oberflächenrauheit den Benetzungswinkel, welcher wiederum Einfluss auf die Keimbildungsenergie besitzt. Laut Wenzel et al. [77] führt eine Erhöhung der Oberflächenrauheit bei einer Fremdkeimvorlage mit einem Benetzungswinkel $<90^\circ$ zu einer weiteren Abnahme des Benetzungswinkels, wodurch die Keimbildungsenergie herabgesetzt wird. Im Gegensatz dazu erhöht sich mit steigender Oberflächenrauheit der Benetzungswinkel auf einer Fremdkeimvorlage mit einem Benetzungswinkel $>90^\circ$, wodurch die Keimbildungsenergie zunimmt. Dies wird von Wang et al. [140] bestätigt. Er zeigt, dass sich die Barriere für die heterogene Keimbildung mit zunehmender Rauheit bei einem Benetzungswinkel von $>90^\circ$ erhöht bzw. für einen Benetzungswinkel $<90^\circ$ reduziert. Randbedingungen bei dieser Theorie sind jedoch, dass die Schmelze die gesamte Fremdkeimvorlage benetzt (keine Gasräume) und das Substrat lediglich aus einem Material besteht.

Um den Einfluss der Oberflächenrauheit auf den Benetzungswinkel zu untersuchen, werden daher nur Proben betrachtet, bei denen eine geschlossene Fremdkeimvorlage ohne Anteil der Siliciumnitridbeschichtung vorliegt (siehe Abb. 6.30). Demnach wird für Al_2O_3 mit Zunahme der Oberflächenrauheit ein reduzierter Benetzungswinkel beobachtet. Sowohl für SiC als auch bei SiO_2 ist dagegen kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Rauheit und dem Benetzungswinkel erkennbar. Der von

Wenzel publizierte Zusammenhang, dass eine erhöhte Oberflächenrauheit bei einer benetzbaren Fremdkeimvorlage zu einer Abnahme des Benetzungswinkels führt, bezieht sich allerdings nicht auf den Rauheitswert R_q sondern auf den Wert R . Da dieser Wert im Rahmen dieser Arbeit nicht bestimmt werden konnte, ist der Nachweis des von Wenzel formulierten Zusammenhangs zwischen der Oberflächenrauheit und des resultierenden Benetzungswinkels nicht möglich.

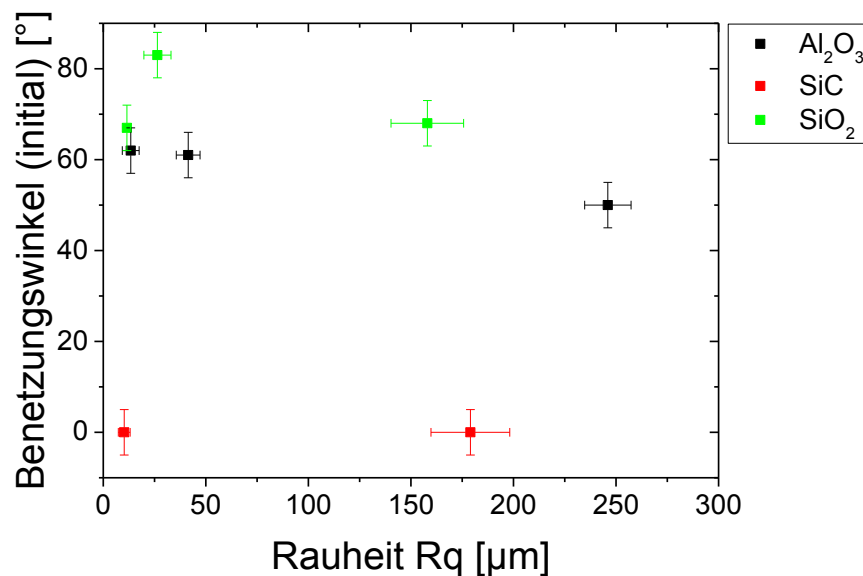


Abb. 6.30: Abhängigkeit des Benetzungswinkels von der Oberflächenrauheit R_q für homogene Fremdkeimvorlagen

Neben der Abhängigkeit des Benetzungswinkels von der Oberflächenrauheit existiert eine weitere Korrelation zwischen der Oberflächenmorphologie und der initialen Korngröße. Wie Zhang et al. [141] berichtet, erhöht sich mit Zunahme der Oberflächenrauheit die Anzahl der Keimbildungspunkte. Die Keimbildung findet dabei bevorzugt an Stufen, Kanten oder Ecken statt, da an diesen Stellen die Keimbildungsenergie reduziert wird. Der Grund ist das veränderte Verhältnis des Keimvolumens zu dessen Oberfläche. Je höher die Anzahl der Grenzflächen, an denen die Keimbildung stattfindet, desto geringer ist der Anteil der Oberflächenenergie, welche für die Keimbildung aufgebracht werden muss. Da eine erhöhte Oberflächenrauheit mehr Stufen, Kanten oder Ecken generiert, wird die Keimbildungsenergie an diesen Stellen herabgesetzt, wodurch mehr Keime gebildet werden können und die initiale Korngröße abnimmt. Die Abhängigkeit der initialen Korngröße vom Rauheitswerte R_q ist in

Abb. 6.31 für alle drei Fremdkeimvorlagen dargestellt. Die initiale Korngröße nimmt dabei bis zu einem R_q -Wert von ca. $100\mu\text{m}$ ab und bleibt anschließend nahezu konstant. Dass eine Zunahme des Rauheitswerts R_q zu einer Reduzierung der initialen Korngröße führt, ist auch in [142] dargestellt. Aus diesen Gründen wird angenommen, dass die erhöhte Oberflächenrauheit R_q die Anzahl an bevorzugten Keimbildungsstellen erhöht und die initiale Korngröße herabsetzt.

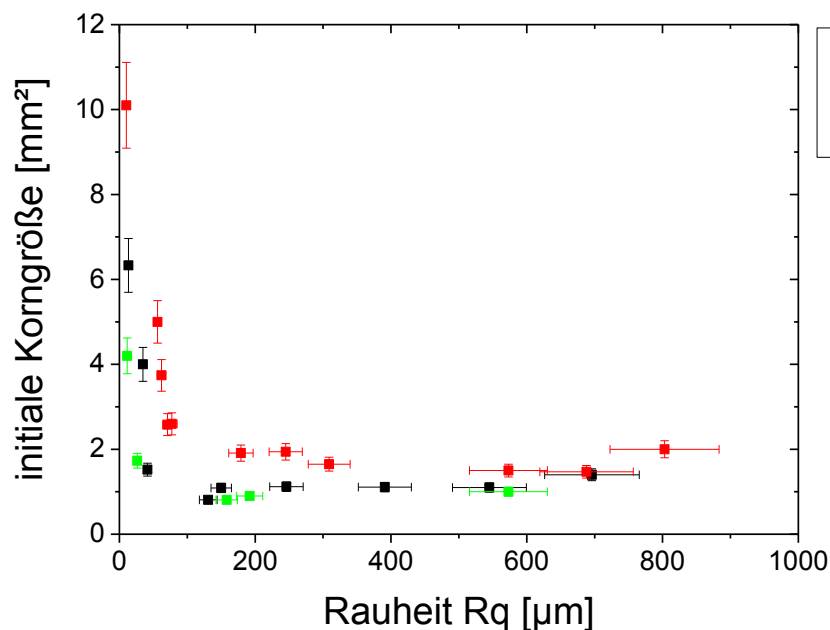


Abb. 6.31: Einfluss des Rauheitswerts R_q auf die initiale Korngröße für die Fremdkeimvorlagen Al_2O_3 , SiC und SiO_2

6.4.2 Orientierungsverteilung

Da eine Korrelation zwischen der Oberflächenrauheit und der initialen Korngröße detektiert werden konnte, wird im Folgenden die Homogenität der Orientierungsverteilung, angegeben durch den CV_{GO} -Wert, in Abhängigkeit des R_q -Werts betrachtet (siehe Abb. 6.32). Demnach führen SiO_2 -Fremdkeimvorlagen unabhängig von der Oberflächenrauheit zu einer homogenen Orientierungsverteilung mit einem CV_{GO} -Wert zwischen 1-2.

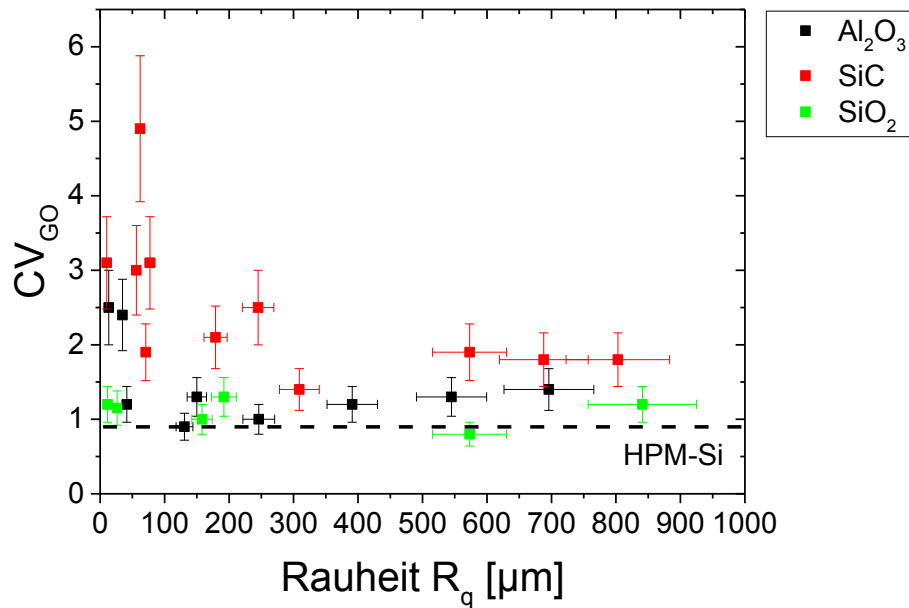


Abb. 6.32: Orientierungsverteilung, quantifiziert durch den CV_{Go} -Wert in Abhängigkeit der Rauheit R_q für die Al_2O_3 -, SiC- und SiO_2 -Fremdkeimvorlagen

Im Vergleich dazu nimmt bei Al_2O_3 - und SiC-Fremdkeimvorlagen mit zunehmender Rauheit die Homogenität der Orientierungsverteilung zu. Während die CV_{Go} -Werte bei R_q -Werten $< 100 \mu\text{m}$ zwischen 2-5 liegen, werden bei R_q -Werten $> 100 \mu\text{m}$ CV_{Go} -Werte zwischen 1-2 (Al_2O_3) bzw. 2-3 (SiC) detektiert. Die phänomenologische Betrachtung der initialen Gefügestruktur gibt eine mögliche Erklärung für dieses Resultat (siehe Abb. 6.33).

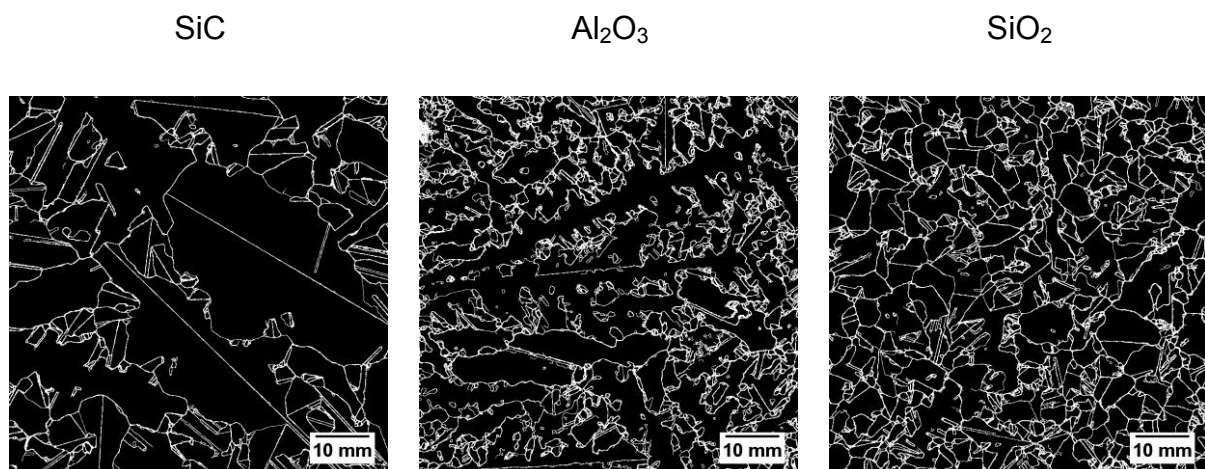


Abb. 6.33: Beispiele der initialen Kornstruktur kristallisiert auf den Fremdkeimvorlagen SiC, Al_2O_3 und SiO_2

Bei der SiO_2 -Fremdkeimvorlage werden unabhängig von der Oberflächenrauheit keine Dendriten beobachtet. Im Vergleich dazu nimmt deren Anzahl bei der Al_2O_3 -Fremdkeimvorlage zu und steigt bei der SiC-Fremdkeimvorlage nochmals deutlich an. Diese wachsen bevorzugt entlang der kristallographischen $\langle 110 \rangle$ bzw. $\langle 112 \rangle$ -Richtung. Senkrecht zur lateralen Wachstumsrichtung entlang des Tiegelbodens entstehen dabei Vorzugsorientierungen, die zu einer inhomogenen Orientierungsverteilung führen. Mit abnehmender Rauheit wachsen vor allem bei der SiC-Fremdkeimvorlage größere Dendriten, wodurch gleichzeitig die Inhomogenität der Orientierungsverteilung ansteigt. Da die SiO_2 -Fremdkeimvorlage das Dendritenwachstum vollständig unterdrückt, werden bei diesem Material keine Vorzugsorientierungen detektiert.

6.4.3 Random-Korngrenzen

Wie auch bei der Orientierungsverteilung wird der Anteil der random-Korngrenzen für die drei Fremdkeimvorlagen lediglich in Abhängigkeit der Oberflächenrauheit betrachtet (siehe Abb. 6.34). Darin ist zu erkennen, dass sich für SiO_2 -Fremdkeimvorlagen unabhängig von der Rauheit ein random-Korngrenzenlängenanteil von 50-70% ergibt. Im Vergleich dazu reduziert sich der Anteil an random-Korngrenzenlängen für SiC-Fremdkeimvorlagen auf lediglich 20-40%. Al_2O_3 -Fremdkeimvorlagen liegen mit 30-60% erzeugten random-Korngrenzenlängenanteil in der Mitte. Da mit zunehmender Rauheit die initiale Korngröße zwar abnimmt, der Anteil an random-Korngrenzen aber unabhängig von der Rauheit ist, führt nicht jedes feinkörnige Gefüge zu einem hohen random-Korngrenzenlängenanteil. Die Begründung für dieses Resultat liegt abermals im Dendritenwachstum. Da dieses an die Existenz von $\Sigma 3$ Korngrenzen gekoppelt ist, resultiert bei den SiC- im Vergleich zu SiO_2 -Fremdkeimvorlagen ein erhöhter Anteil an $\Sigma 3$ sowie geringerer Anteil an random-Korngrenzen. Da die Al_2O_3 -Fremdkeimvorlage weniger Dendriten generiert als die SiC-Fremdkeimvorlage, jedoch mehr als die SiO_2 -Fremdkeimvorlage, liegt der Anteil an random Korngrenzen zwischen denen von SiC- und SiO_2 -Fremdkeimvorlagen.

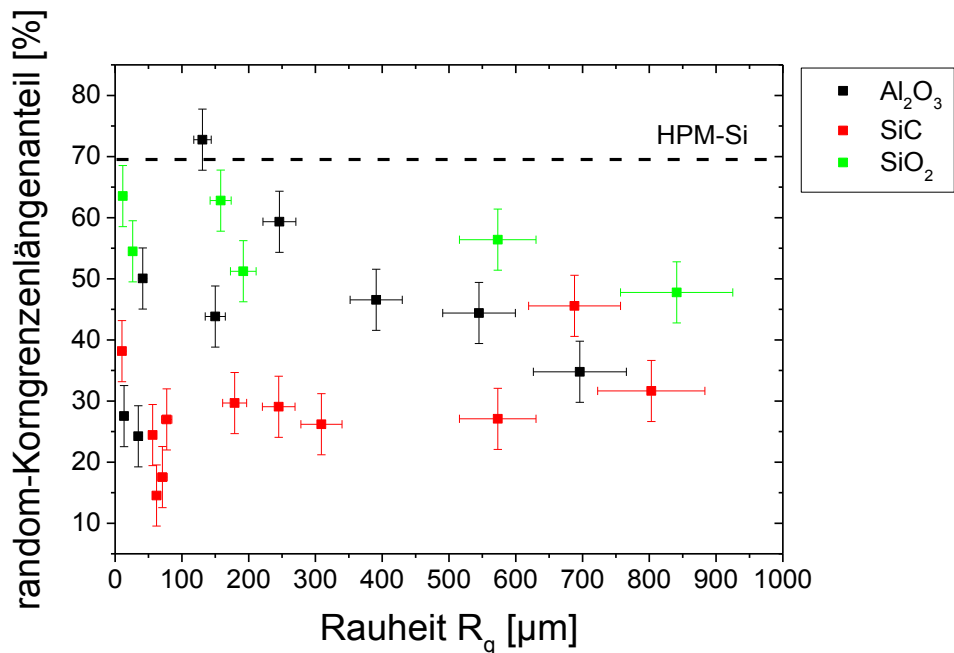


Abb. 6.34: Einfluss der Oberflächenrauheit R_q auf den random-Korngrenzlängenanteil für die Al_2O_3 -, SiC - und SiO_2 -Fremdkeimvorlagen

6.4.4 Erklärungsansatz für die unterschiedliche Wachstumsmorphologie

In den vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, dass SiC -Fremdkeimvorlagen im Gegensatz zu den Al_2O_3 - und SiO_2 -Fremdkeimvorlagen zu einer vergleichbaren initialen Korngröße führen, die Homogenität der Orientierungsverteilung sowie der Anteil an random-Korngrenzen aber deutlich reduziert ist. Begründet liegt dieses Resultat im Dendritenwachstum, welches bei SiO_2 - und Al_2O_3 -Fremdkeimvorlagen nicht bzw. nur im geringen Maße beobachtet wurde. Daher wird angenommen, dass neben der Rauheit der Beschichtung weitere Materialeigenschaften der Fremdkeimvorlage die initiale Gefügestruktur beeinflussen.

Wie bereits in Kapitel 4 gezeigt, führte eine erhöhte Unterkühlung ($\Delta T > 0,6\text{K}$) zu Dendritenwachstum, während bei einer Unterkühlung von 0K keine bzw. nur sehr wenige Dendriten beobachtet wurden. Gesteuert wurde die Unterkühlung über den Parameter „Kühlrate“. Eine höhere Kühlrate führte dabei zu einer höheren Unterkühlung und demzufolge auch zu größeren Dendriten. Eine Materialeigenschaft, welche den Wärmetransport entscheidend mitbestimmt, ist die Wärmeleitfähigkeit. Bei vergleichbarer Schichtdicke der Fremdkeimvorlage und konstanter Kühlrate an der Un-

terseite des Tiegelbodens führt eine höhere Wärmeleitfähigkeit der Fremdkeimvorlage zu einer erhöhten Kühlrate am Tiegelinnenboden als eine geringere. Die Wärmeleitfähigkeiten für die drei eingesetzten Fremdkeimvorlagen sind in der Tab. 6.2 gezeigt. Demnach weist die SiC-Fremdkeimvorlage die höchste bzw. die SiO₂-Fremdkeimvorlage die geringste Wärmeleitfähigkeit auf. Mit 6W/mK ordnet sich die Fremdkeimvorlage aus Al₂O₃ dazwischen ein.

Tab. 6.2: Wärmeleitfähigkeiten bei 1400°C für die Fremdkeimvorlagen SiC, Al₂O₃ und SiO₂

Fremdkeimvorlage	Wärmeleitfähigkeit (W/mK)
SiC	15 [143]
Al ₂ O ₃	6 [144]
SiO ₂	2 [145]

Mit zunehmender Wärmeleitfähigkeit im Fall der SiC-Fremdkeimvorlage erhöht sich bei vergleichbarer Kühlrate in der Gaskühlplatte die Kühlrate unterhalb der Siliciumschmelze, da mehr Wärme pro Zeit und Fläche abgeführt werden kann. Daraus resultiert eine höhere Unterkühlung, welche die Wachstumsgeschwindigkeit der Keime erhöht, was schlussendlich zu Dendritenwachstum führt (siehe Abb. 6.33).

Mit diesen Erkenntnissen können nun die in Abb. 6.31 in Abhängigkeit der Fremdkeimvorlage unterschiedlichen Korngrößen bei vergleichbarer Rauheit erklärt werden. Hervorgerufen durch das Dendritenwachstum steigt die initiale Korngröße auf der SiC-Fremdkeimvorlage bei einem R_q-Wert von 10µm bis auf 10mm² an. Da bei der SiO₂-Fremdkeimvorlage keine Dendriten beobachtet werden, weist diese bei vergleichbarem Rauheitswert eine initiale Korngröße von nur 4mm² auf. Die auf einer Al₂O₃-Fremdkeimvorlage gewachsenen Körner liegen mit einer Größe von 6mm² zwischen der SiC- und der SiO₂-Fremdkeimvorlage. Die Tendenz, dass eine SiC-Fremdkeimvorlage die größten bzw. die SiO₂-Fremdkeimvorlage die kleinsten Körner generiert, ist auch bei einem R_q-Wert von >100µm zu erkennen. Eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit führt daher zu einer höheren Kühlrate, wodurch bei vergleichbarer Rauheit der Fremdkeimvorlage eine erhöhte Unterkühlung resultiert und dadurch größere initiale Körner wachsen.

Um die Hypothese zu stützen, wurde experimentell die Unterkühlung auf einer Al_2O_3 -Fremdkeimvorlage bestimmt. Deren geringere Wärmeleitfähigkeit sollte im Vergleich zur SiC -Fremdkeimvorlage zu einer geringeren Unterkühlung führen. Um dies zu untersuchen, wurde die Probe $\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{un_sprü}}$ auf die bereits vorhandene Si_3N_4 -Beschichtung vollflächig aufgebracht und die Unterkühlung in der Schmelze am Thermoelement M1 (siehe Abschnitt 4.1) bei einem axialen Temperaturgradienten von $0,5\text{K/cm}$ und einer Kühlrate in der Gaskühlplatte von 4K/min gemessen. Um zusätzlich die Unterkühlung in Abhängigkeit des Flächenanteils der Al_2O_3 -Fremdkeimvorlage zu ermitteln, wurde in einem weiteren Experiment lediglich 45% der ursprünglichen Si_3N_4 -Beschichtung mit der Fremdkeimvorlage versehen. Als Referenzwert mit einem Flächenanteil von 0% dient die gemessene Unterkühlung auf der Si_3N_4 -Beschichtung bei identischen Abkühlbedingungen.

Die detektierten Unterkühlungswerte auf der Fremdkeimvorlage $\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{un_sprü}}$ in Abhängigkeit des belegten Flächenanteils sind in der Abb. 6.35 gezeigt. Demzufolge nimmt mit steigendem Flächenanteil der Al_2O_3 -Fremdkeimvorlage die Unterkühlung ab. Auf Grund der geringeren Wärmeleitfähigkeit resultiert bei der vollflächig aufgetragenen Schicht die geringste Unterkühlung. Das Wachstum von Dendriten kann dadurch minimiert werden. Da SiO_2 im Vergleich zu Al_2O_3 eine noch geringere Wärmeleitfähigkeit aufweist, wird angenommen, dass bei einer vollflächig aufgetragenen SiO_2 -Fremdkeimvorlage mit vergleichbarer Schichtdicke ebenfalls keine Unterkühlung detektiert wird.

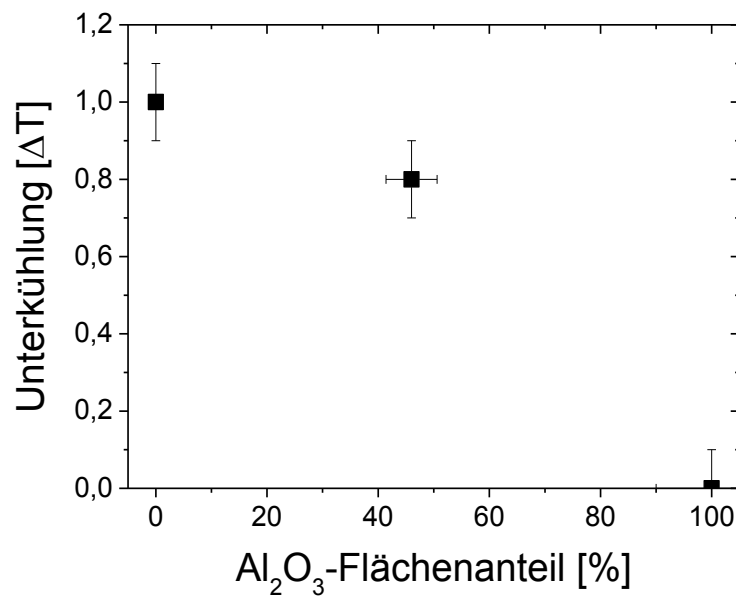


Abb. 6.35: Einfluss des Al₂O₃-Flächenanteils am Beispiel von Al₂O₃_un_sprü auf die messbare Unterkühlung im Tiegelzentrum 5mm über dem Boden

Die Charakterisierung der initialen Gefügestruktur sowie der Orientierungsverteilung und der Korngrenzbeziehung nach 20mm gewachsenem Kristall hat ergeben, dass nicht jede feinkörnige initiale Gefügestruktur einen hohen Anteil an random-Korngrenzen aufweist. Demnach entspricht mc-Si mit einer hohen initialen Kornanzahl nicht automatisch HPM-Si. Neben der erhöhten Oberflächenrauheit muss die Fremdkeimvorlage eine geringe Wärmeleitfähigkeit aufweisen, um die Kühlrate zu minimieren. Dadurch wird das Dendritenwachstum unterdrückt und eine zum HPM-Si vergleichbare Gefügestruktur mit einer homogenen Orientierungsverteilung und hohen Anteil an random-Korngrenzen entsteht. Eine Steigerung der Materialqualität durch den Einsatz einer Fremdkeimvorlage im Vergleich zu HPM-Si, welches auf Rohstoff ankeimte, wurde aber nicht erzielt, da der Anteil an random-Korngrenzen nicht signifikant erhöht werden konnte. Grund dafür ist die Feinkörnigkeit des multikristallinen Siliciumrohstoffs und die „Vererbung“ der Mikrostruktur an das HPM-Si Material. Je feinkörniger der Rohstoff, desto höher ist der Anteil an random-Korngrenzen im HPM-Si Material [47]. Jedoch ergeben sich vergleichbare Gefügeeigenschaften bei einfacherer Prozessführung im Vergleich zum HPM-Si Referenzprozess.

7 Auswirkungen der initialen Gefügestruktur auf die Material- und Zelleigenschaften

Fußend auf der initialen Gefügestruktur beeinflusst der Kristallisationsprozess das Kornwachstum und die Versetzungsentwicklung über die Kristallhöhe. Bislang wurden an der Horizontalscheibe H1 die initiale Korngrößenverteilung sowie an der Horizontalscheibe H2 nach 20mm Kornwachstum die Orientierungsverteilung und die Korngrenzenbeziehung untersucht. Nun folgt an ausgewählten Kristallen die Charakterisierung der Versetzungsdichte an der Horizontalscheibe H3 nach 80mm Kornwachstum. Um den Einfluss der Phasengrenzform auf die Spannungen im Kristall und die damit verbundene Generation von Versetzungen zu minimieren, wurden alle Kristalle mit einer ebenen Phasengrenze und unter vergleichbaren Konvektionsbedingungen erstarrt. Die Korrelation der Versetzungsdichte mit dem Zellwirkungsgrad von Solarzellen erfolgt an Kristallen, welche unter vergleichbaren Bedingungen gezüchtet, anschließend zu Wafern gesägt und zu Solarzellen prozessiert wurden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

7.1 Versetzungsdichteverteilung

Die Bestimmung der Versetzungsdichte erfolgt sowohl an Proben, welche auf einer Si_3N_4 -Beschichtung, als auch auf den unterschiedlichen Fremdkeimvorlagen erstarrten. Bei der Nukleation auf der Si_3N_4 -Beschichtung weisen die Kristalle, die bei einem axialen Temperaturgradienten von 2,5K/cm und einer Kühlrate von 0,07K/min (2,5/0,07) bzw. 4K/min (2,5/4) kristallisiert wurden, die größten Unterschiede in der initialen Korngröße als auch in der Orientierungsverteilung und der Korngrenzenbeziehung auf. Um den Einfluss der Gefügestruktur auf die Versetzungsdichte zu untersuchen, wurden beide H3 Scheiben dieser Kristalle charakterisiert. Die Untersuchung der Versetzungsdichte von Kristallen, welche auf einer Fremdkeimvorlage nukleierten, erfolgte jeweils an den Proben mit dem höchsten Anteil an random-Korngrenzen. Diese sollen die Entstehung und die Ausbreitung von Versetzungen limitieren, wodurch die Bildung von großen Versetzungsclustern verhindert werden kann [39, 40, 41].

7.1 Versetzungsdichteverteilung

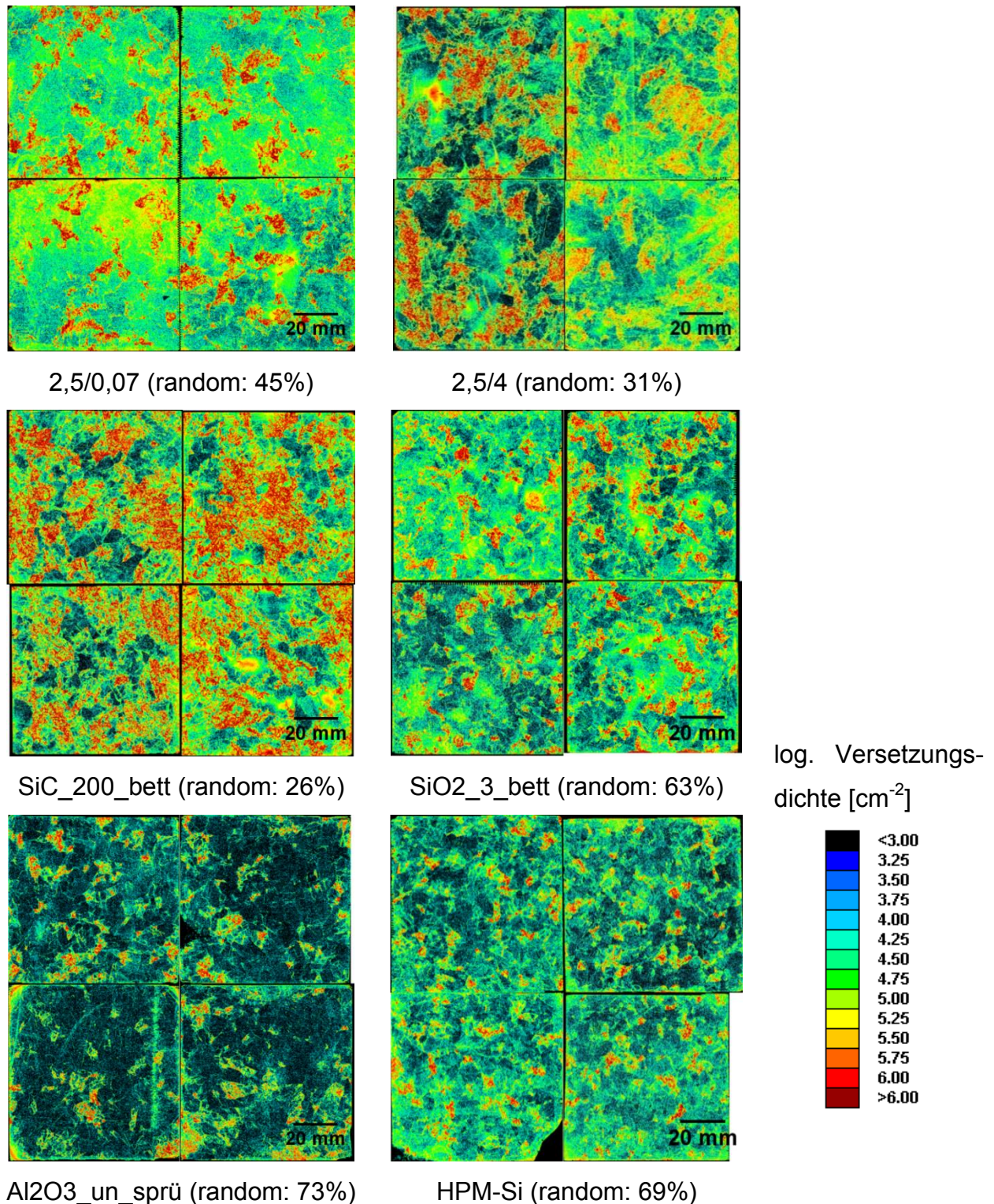


Abb. 7.1: Versetzungsdichteverteilung nach 80mm gewachsener Kristallhöhe für eine Si_3N_4 -Beschichtung bei zwei verschiedenen Kühlraten (1. Reihe) sowie bei einer konstanten Kühlrate für die SiC-, SiO₂- und Al₂O₃ Fremdkeimvorlagen mit jeweils dem höchsten Anteil an random-Korngrenzen im Vergleich zur HPM-Si Referenz (2. und 3. Reihe)

In der Abb. 7.1 sind die Versetzungsdichteverteilungen nach 80mm Kristallwachstum für ausgewählte Kristalle im Vergleich zum HPM-Si Material dargestellt. Während rote Gebiete eine hohe Versetzungsdichte kennzeichnen, stellen dunkelblaue Gebiete Regionen mit geringerer Versetzungsdichte dar. Alle sechs Versetzungsdichtekarten weisen eine inhomogene Verteilung in ihrer Versetzungsdichte auf. Auch die Größe der roten Gebiete unterscheidet sich deutlich. Während auf den Proben 2,5/0,07, SiO₂_3_bett, Al₂O₃_un_sprü und HPM-Si nur kleine, kreisrunde Gebiete mit höherer Versetzungsdichte detektiert werden, existieren auf den Versetzungsdichtekarten der Proben 2,5/4 und SiC_200_bett große Regionen mit Versetzungsdichten größer $1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$. Dies ergibt auch die in der Abb. 7.2 dargestellte quantitative Auswertung der Versetzungsdichtekarten. Dabei werden Gebiete mit einer Versetzungsdichte $> 1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ als Versetzungscluster klassifiziert und in Abhängigkeit des random-Korngrenzenlängenanteils dargestellt.

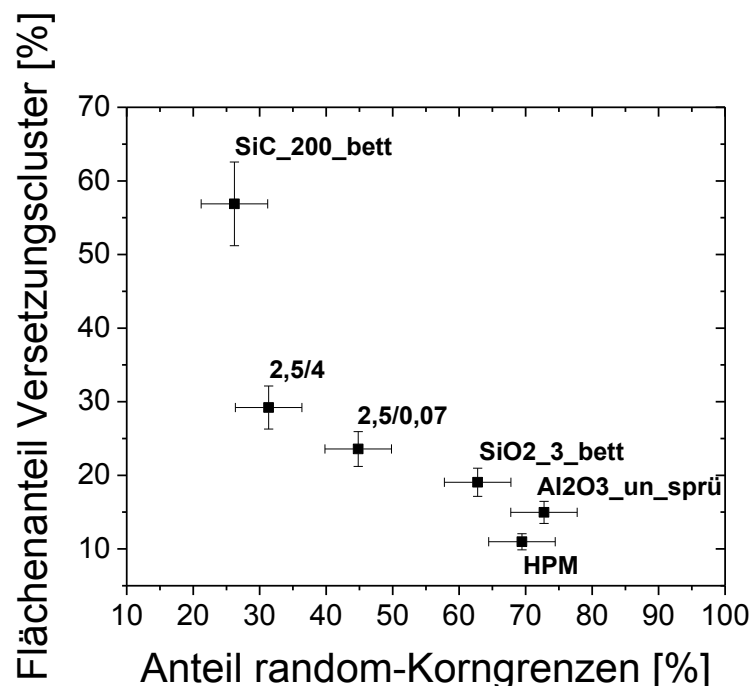


Abb. 7.2: Bestimmung des Flächenanteils von Versetzungsclustern (Versetzungsdichte $> 1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$) in Abhängigkeit des random-Korngrenzenlängenanteils

In der Abb. 7.2 wird deutlich, dass der Flächenanteil an Versetzungsclustern mit zunehmendem Anteil an random-Korngrenzen abnimmt. Da der Anteil an random-Korngrenzen lediglich nach 20mm Kornwachstum detektiert wurde, wird angenom-

men, dass sich die Gefügestruktur nicht vollständig annähert und Unterschiede im random-Korngrenzenlängenanteil nach 80mm Kornwachstum noch vorhanden sind. Der geringste Flächenanteil an Versetzungsclustern wird bei dem HPM-Si Material detektiert. Einen ebenfalls geringen Anteil zwischen 10-20% weisen die Fremdkeimvorlagen SiO₂_3_bett sowie Al₂O₃_un_sprü auf. Die größten Versetzungscluster werden dagegen auf der Probe SiC_200_bett gemessen, über 55% des Flächenanteils bestehen aus Versetzungsclustern. In Abhängigkeit der Kühlrate ist erkennbar, dass eine geringere Kühlrate zu einem reduzierten Flächenanteil von Versetzungsclustern führt. Während bei einer Kühlrate von 4K/min ca. 30% der Fläche Versetzungscluster aufweisen, nimmt der Anteil an Versetzungsclustern bei einer Kühlrate von 0,07K/min auf ca. 25% ab, da umgekehrt der Anteil an random-Korngrenzen zunimmt.

7.2 Korrelation der Versetzungsdichteverteilung mit dem Zellwirkungsgrad

Für die Korrelation der Versetzungsdichte mit dem Zellwirkungsgrad wurden von den im Abschnitt 7.1 untersuchten Proben vergleichbare Kristalle gezüchtet, welche anschließend gewafert und zu Solarzellen prozessiert wurden. Beide Prozessschritte führte die SWIS (SolarWorld Industries Sachsen) am Standort Freiberg durch. Die Solarzellenherstellung erfolgte nach dem Al-BSF (aluminum back surface field) Verfahren, bei dem die Rückseite der Solarzelle eine Aluminiumkontaktierung aufweist [146]. Diese bildet eine zusätzliche Raumladungszone aus, an der die Überschuss-elektronen ins Volumen der Solarzelle zurückgeführt werden [13]. Auf Grund der Aluminiumkontamination aus der Al₂O₃-Fremdkeimvorlage reduzierten sich bei Al₂O₃_un_sprü die Ladungsträgerlebensdauer als auch der elektrische Widerstand im Kristall. Daher konnten keine Solarzellen aus diesem Kristall hergestellt werden.

In der Abb. 7.3 ist der Verlauf des Zellwirkungsgrads über die Kristallhöhe in Abhängigkeit der Kühlrate auf einer Si₃N₄-Beschichtung sowie bei einer konstanten Kühlrate auf einer SiO₂- und SiC-Fremdkeimvorlage im Vergleich zu HPM-Si dargestellt. Bis zu einer Kristallhöhe von 10mm weist das HPM-Si Material den größten Zellwir-

kungsgrad auf. Eine mögliche Erklärung für dieses Ergebnis ist der erhöhte Anteil an random-Korngrenzen im initialen Bereich. Dieser ist bei der Probe 2,5/4 deutlich geringer, was sich in der reduzierten Solarzelleneffizienz widerspiegelt. Da für die SiC- und SiO₂-Fremdkeimvorlagen in diesem Bereich keine Solarzelleneffizienz vorliegen, können diese nicht mit in die Betrachtung herangezogen werden.

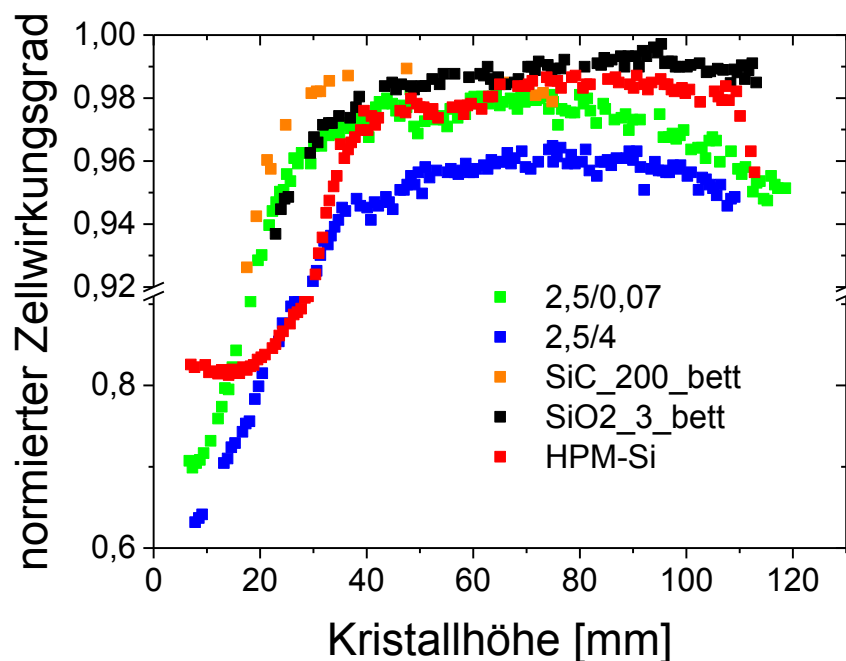


Abb. 7.3: Entwicklung des normierten Zellwirkungsgrads über die Kristallhöhe in Abhängigkeit der Kühlrate auf einer Si₃N₄-Beschichtung sowie bei einer konstanten Kühlrate auf einer SiO₂- und SiC-Fremdkeimvorlage im Vergleich zu HPM-Si

Anschließend nimmt der Wirkungsgrad bei den Proben 2,5/0,07 und 2,5/4 mit vergleichbarem Anstieg zu. Der Unterschied im Absolutwert ist vermutlich auf den Anteil an random-Korngrenzen zurückzuführen. Auf Grund der dickeren Redzone von ca. 45mm bleibt der Wirkungsgrad von HPM-Si bis zu einer Kristallhöhe von 20mm konstant, bevor er mit ähnlichem Anstieg zunimmt. Somit ist der Anstieg des Wirkungsgrads bei allen Kristallen vergleichbar, lediglich der Wirkungsgrad am Boden hängt von dem Anteil der random-Korngrenzen ab und die Dicke der Redzone beeinflusst die Kristallhöhe, ab der die Zunahme des Wirkungsgrads beobachtet werden kann.

Im Gutbereich mit erhöhter Ladungsträgerlebensdauer zwischen 50-100mm Kristallhöhe verändert sich der Wirkungsgrad der einzelnen Kristalle nur noch geringfügig.

Der geringste Zellwirkungsgrad wird bei der Probe 2,5/4 ermittelt. Grund dafür ist der erhöhte Anteil an Versetzungsclustern von 30% bei einer Kristallhöhe von 80mm (siehe Abb. 7.4). Eine Reduzierung der Kühlrate führt bei der Probe 2,5/0,07 zu deutlich höheren Zellwirkungsgraden, da der Flächenanteil an Versetzungsclustern auf Grund des steigenden random-Korngrenzenlängenanteils abnimmt. Die höchste Zelleffizienz weist die Probe SiO₂_3_bett auf. Da der detektierte Flächenanteil an Versetzungsclustern bei HPM-Si aber geringer ist, existieren weitere Faktoren, wie zum Beispiel der Verunreinigungsgehalt des Materials, welche die Solarzelleneffizienz ebenfalls beeinflussen.

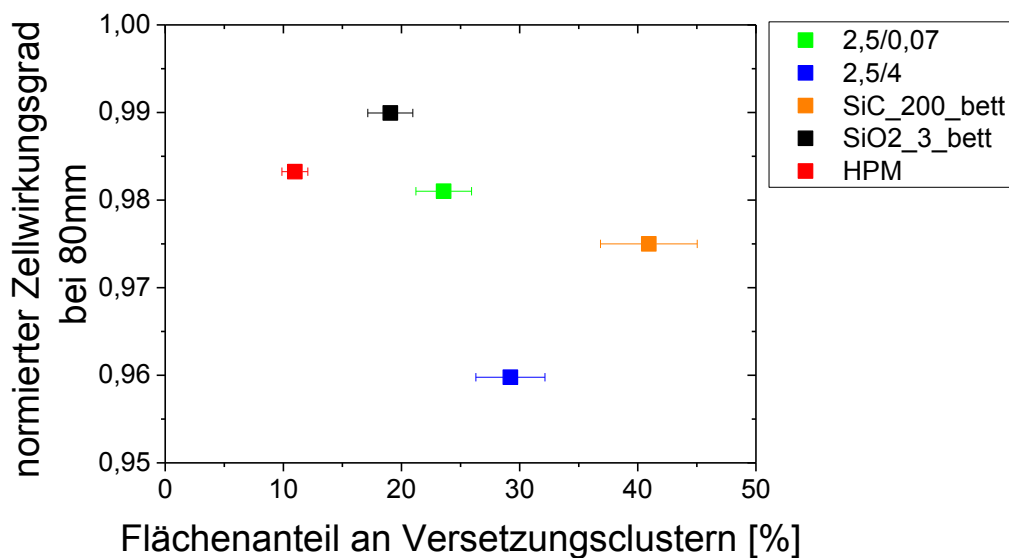


Abb. 7.4: Einfluss des Flächenanteils an Versetzungsclustern auf den Zellwirkungsgrad bei einer Kristallhöhe von 80mm

Auf Grund des fehlenden Messwerts bei 80mm Kristallhöhe für die Probe SiC_200_bett wird aus dem Verlauf des Zellwirkungsgrads ein Wert bei dieser Kristallhöhe interpoliert. Trotz der höheren Versetzungsdichte von 40% liegt der Zellwirkungsgrad über dem der Probe 2,5/4. Eine mögliche Ursache könnte in dem geringeren Eintrag von metallischen Verunreinigungen aus dem Tiegel in den Kristall liegen, da aus der Abb. 7.4 zu entnehmen ist, dass ein erhöhter Anteil an Versetzungsclustern tendenziell zu einer Reduzierung der Solarzelleneffizienz führt. Diese Möglichkeit wird im folgenden Abschnitt näher diskutiert.

7.3 Diskussion

Nach der Auswertung der Gefüge- und Zelleigenschaften kann die initiale Gefügestruktur als ein entscheidender Parameter sowohl für die Entwicklung der Versetzungsdichte als auch für den resultierenden Zellwirkungsgrad identifiziert werden. Dabei wurde gezeigt, dass eine feinkörnige initiale Gefügestruktur mit einer durchschnittlichen Korngröße von ca. 1mm^2 in Verbindung mit einem random-Korngrenzenlängenanteil $>60\%$ eine geringere Versetzungsdichte und einen erhöhten Zellwirkungsgrad hervorruft als eine dendritische initiale Gefügestruktur mit einem höheren Anteil an $\Sigma 3$ Korngrenzen. Diese Erkenntnis kann mit Hilfe der unterschiedlichen Eigenschaften der Korngrenztypen erklärt werden. Während random-Korngrenzen die Ausbreitung von Versetzungen behindern, kann eine Versetzung eine Σ Korngrenze überqueren, wenn sich die benachbarten Körner ein Gleitsystem teilen [147, 148]. Am Beispiel einer $\Sigma 3$ Korngrenze erfolgt die Überquerung in den meisten Fällen auf dem $\{111\}\langle 110 \rangle$ Gleitsystem [149]. Da bei random-Korngrenzen nur maximal jedes 49te Atom entlang der Korngrenze zu beiden benachbarten Körnern zugeordnet werden kann [118], wird die Ausbreitung von Versetzungen an random-Korngrenzen über ein Gleitsystem bislang kaum beobachtet [147].

Ist ein Korn vollständig von random-Korngrenzen umgeben, ist die Versetzung in diesem Korn „gefangen“ und die Bildung von Versetzungsclustern ist auf dieses Korn beschränkt. Während der initialen Kornauslese werden versetzungsbehaftete Körner überwachsen, wodurch Versetzungscluster ebenfalls in ihrer Ausbreitung gehindert werden. Des Weiteren wird bislang die Generation von neuen Versetzungen an random-Korngrenzen kaum beobachtet. Eine mögliche Erklärung ist die amorphe Struktur dieses Korngrenztyps [42]. Diese kann sowohl Spannungen abbauen, wodurch die Versetzungsbildung und Multiplikation reduziert werden als auch Versetzungen komplett auslöschen. Somit sind random-Korngrenzen in der Lage, weniger Versetzungen auszubilden, diese in ihrer Ausbreitung zu hindern und auszulöschen, was in einem höheren Zellwirkungsgrad von HPM-Si im Vergleich zu einem dendritischen Gefüge mit einem reduzierten Anteil an random-Korngrenzen resultiert.

Einfluss der Kühlrate

Um die Nachteile der reduzierten Ausbeute des auf Siliciumrohstoff angekeimten HPM-Si umgehen zu können, besteht die Möglichkeit, die Kühlrate während der initialen Keimbildung auf einer industriell eingesetzten Si_3N_4 -Beschichtung zu minimieren. Der Rohstoff kann vollständig aufgeschmolzen werden, wodurch sich die Ausdehnung des Bereichs mit reduzierter Ladungsträgerlebensdauer am Kristallboden erniedrigt. Die Minimierung der Kühlrate reduziert die Schmelzunterkühlung, wodurch das Dendritenwachstum unterdrückt und mehr Körner am Tiegelboden gebildet werden können. Im Vergleich zu einer höheren initialen Kühlrate weist dieses Gefüge nach 20mm Kristallisation eine homogenere Orientierungsverteilung und einen erhöhten Anteil an random-Korngrenzen auf. Da dies zu einer geringeren Versetzungsdichte auf der Horizontalscheibe H3 nach 80mm Kristallisation führt, resultiert bei einer geringen initialen Kühlrate von 0,07K/min ein höherer Zellwirkungsgrad, welcher bei einer Kristallhöhe von 40-80mm mit dem HPM-Si vergleichbar ist. Jedoch ist eine geringere Kühlrate, die mit einer längeren Prozesszeit und damit Kosten verbunden ist, nicht auf die industrielle Produktion übertragbar.

Einfluss der Fremdkeimvorlage

Eine weitere Option zur Herstellung von HPM-Si ohne den Nachteil der geringeren Ausbeute bei vergleichbaren Prozesszeiten stellt die Verwendung einer Fremdkeimvorlage dar. Diese wird auf die bereits vorhandene Si_3N_4 -Beschichtung, die als Trennschicht zwischen Kristall und Kieselglastiegel dient, aufgebracht. Für die Erzeugung einer feinkörnigen initialen Gefügestruktur mit einem hohen Anteil an random-Korngrenzen eignet sich besonders eine SiO_2 -Fremdkeimvorlage mit einem Rauheitswert $R_q > 100\mu\text{m}$. Auf Grund ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit kann das Wachstum von Dendriten unter Verwendung der Standard Abkühlbedingungen unterdrückt werden. Dadurch resultiert nach 20mm Kristallisation ein random-Korngrenzenlängenanteil von knapp 70%. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem auf Siliciumrohstoff angekeimten HPM-Si.

Eine SiC-Fremdkeimvorlage erzeugt bei vergleichbarer Rauheit R_q ebenfalls eine feinkörnige initiale Gefügestruktur. Allerdings führt die erhöhte Wärmeleitfähigkeit der Fremdkeimvorlage zu größeren Unterkühlungswerten. Dies wiederum ermöglicht das Wachstum von Dendriten, wodurch sich der Anteil an $\Sigma 3$ Korngrenzen erhöht bzw. der Anteil an random-Korngrenzen minimiert. Aus diesem Grund können sich im Vergleich zur SiO₂-Fremdkeimvorlage größere Versetzungscluster bilden, die zu einer Reduzierung des Zellwirkungsgrades führen kann. Die initial feinkörnige Gefügestruktur, hergestellt mit Hilfe dieser Fremdkeimvorlage, ist somit nicht die einzige Voraussetzung für die Herstellung von HPM-Si Material. Erst in Kombination mit einem erhöhten Anteil an random-Korngrenzen >60% kann die Versetzungsgeneration und –ausbreitung gehemmt werden, was in einem, zum Ankeimprozess auf Siliciumrohstoff vergleichbaren Zellwirkungsgrad resultiert. Jedoch ist der Flächenanteil an Versetzungsclustern nicht der einzige Faktor, der den Zellwirkungsgrad beeinflusst. Auch der Verunreinigungsgehalt muss in Betracht gezogen werden. Dieser könnte bei der hier eingesetzten SiC-Fremdkeimvorlage auf Grund der diffusionshemmenden Wirkung geringer sein [150] und damit trotz hohem Flächenanteil von Versetzungsclustern zu einem hohen Wirkungsgrad der Solarzelle geführt haben. Jedoch wurde dies im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

8 Zusammenfassende technologische Bewertung und Ausblick

Ziel der Arbeit war es, die initiale Keimbildung bei der gerichteten Erstarrung von mc-Si zu beeinflussen und eine zu HPM-Si, angekeimt auf Si-Rohstoff, vergleichbare Gefügestruktur herzustellen. Diese ist charakterisiert durch eine initiale Korngröße von ca. $1\mu\text{m}^2$, einer homogenen Orientierungsverteilung mit einem CV_{GO} -Wert < 1 und einen Anteil an random-Korngrenzen zwischen 60-70%. Da der Siliziumrohstoff während der Aufschmelzphase allerdings nicht vollständig in die flüssige Phase überführt werden darf, ergeben sich beim HPM-Si Prozess erhöhte Anforderungen an die Prozessführung. Des Weiteren nimmt die Dicke des Bereichs mit reduzierter Ladungsträgerlebensdauer am Kristallboden zu, wodurch weniger Wafer aus dem Kristall gesägt werden können, was wiederum die Ausbeute reduziert. Daher sollten technologische Möglichkeiten entwickelt werden, welche die Nachteile der erschwerten Prozessführung und des Ausbeuteverlustes umgehen, aber zu vergleichbaren Gefügeeigenschaften führen.

In der ersten Versuchsserie, bei der die Keimbildung auf einer Si_3N_4 -Beschichtung mit einem Benetzungswinkel von 140° stattfand, wurde dafür die Kühlrate in der Schmelze in einem Bereich zwischen 0,06-1,5K/min variiert. Für Kühlraten $\leq 0,14\text{K/min}$ konnte 5mm über dem Tiegelboden keine Unterkühlung gemessen werden. Die Analyse einer initialer Gefügestruktur ergab, dass mit geringerer Unterkühlung die Korngröße abnimmt und die Homogenität der Orientierungsverteilung sowie der Anteil an random-Korngrenzen ansteigt. Eine zum HPM-Si vergleichbare Gefügestruktur konnte durch Reduzierung der Kühlrate allerdings nicht komplett hergestellt werden. Ebenfalls liegt der maximal gemessene Wirkungsgrad im Gutbereich unterhalb von HPM-Si. Des Weiteren reduziert sich auf Grund der verlängerten Prozesszeit die Waferausbeute, wodurch die Reduzierung der Kühlrate keine erstrebenswerte Methode für den industriellen Prozess darstellt.

In einer zweiten Versuchsserie wurde der Einfluss von Fremdkeimvorlagen, welche zusätzlich auf die bereits vorhandene Si_3N_4 -Beschichtung auf den Tiegelboden auf-

gebracht wurden, auf die initiale Gefügestruktur untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Oberflächenrauheit den größten Einflussfaktor besitzt. Während eine erhöhte Oberflächenrauheit ($R_q > 100\mu\text{m}$) auf Grund der erhöhten Anzahl an Keimbildungszentren zu einer feinkörnigen initialen Gefügestruktur ($< 2\text{mm}^2$) führt, nimmt bei einer geringen Oberflächenrauheit ($R_q\text{-Wert} < 100\mu\text{m}$) die Korngröße zu ($> 2\text{mm}^2$).

Bei der Charakterisierung der Orientierungsverteilung und Korngrenzenbeziehung nach 20mm Kristallisation konnte gezeigt werden, dass unabhängig von der initialen Korngröße eine SiO_2 -Fremdkeimvorlage zu einer homogenen Orientierungsverteilung und einem höheren Anteil an random-Korngrenzen führt als eine Fremdkeimvorlage aus SiC. Grund dafür sind vermutlich die Unterschiede in der Wärmeleitfähigkeit beider Materialien. Während die hohe Wärmeleitfähigkeit der SiC-Fremdkeimvorlage zu einer erhöhten initialen Kühlrate am Tiegelboden führt, was das Wachstum von Dendriten begünstigt, reduziert die geringere Wärmeleitfähigkeit der SiO_2 -Fremdkeimvorlage die Kühlrate, wodurch das Wachstum von Dendriten vollständig unterdrückt werden kann. Die Homogenität der Orientierungsverteilung und der Anteil an random-Korngrenzen der SiO_2 -Fremdkeimvorlage sind dabei vergleichbar mit dem HPM-Si Material. Auch die Werte des Flächenanteils versetzungsarmer Gebiete nach 80mm Kristallisation und der Zellwirkungsgrad im Gutbereich sind ähnlich.

Eine reduzierte Versetzungsdichte wurde auch durch Nukleation auf einer Al_2O_3 -Fremdkeimvorlage erreicht. Diese besitzt ebenfalls eine zur SiO_2 -Fremdkeimvorlage vergleichbar geringe Wärmeleitfähigkeit, wodurch ein hoher Anteil an random-Korngrenzen eingestellt werden konnte. Da sich während der Aufschmelzphase allerdings Aluminium aus der Beschichtung in der Schmelze löst und der spätere Kristall mit Aluminium kontaminiert wird, kann die Fremdkeimvorlage aus Al_2O_3 nicht für den Herstellungsprozess von Solarzellen eingesetzt werden.

Somit ist lediglich eine SiO_2 -Fremdkeimvorlage mit einem Rauheitswert $R_q > 200\mu\text{m}$ für die Herstellung von HPM-Si mit erhöhter Waferausbeute geeignet. Da die Innenseiten der industriell eingesetzten Tiegel mit einem Roboter beschichtet werden, besteht die nächste Herausforderung darin, eine sprühbare SiO_2 -Suspension herzustellen.

len, welche eine rissfreie Oberfläche mit einem Rauheitswert $R_q > 200\mu\text{m}$ aufweist. Eine Möglichkeit besteht beispielsweise darin, den Feststoffgehalt von ursprünglich 26Gew% zu erhöhen. Dadurch kann die Viskosität der SiO_2 -Suspension gesteigert werden, wodurch die gesprühte Fremdkeimvorlage eine höhere Oberflächenrauheit aufweist.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von HPM-Si ohne die Nachteile der erschwerten Prozessführung und des Ausbeuteverlustes könnte eine Erhöhung der Rauheit einer Si_3N_4 -Beschichtung bewirken. Um zusätzlich die Kühlrate in Kombination mit der Unterkühlung zu minimieren, müsste der Kieselglastiegel eine höhere Bodendicke aufweisen. Dadurch kann weniger Wärme über den Tiegelboden nach unten abtransportiert werden, was wiederum in einem erhöhten Anteil an random-Korngrenzen resultieren könnte.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Energiebilanzen, „Auswertungstabellen zur Energiebilanz Deutschland – Daten für die Jahre von 1990 bis 2013,“ AGEB, Berlin, 2013.
- [2] A. Energiebilanzen, „Bruttostromerzeugung in Deutschland 1990 bis 2013 nach Energieträgern,“ AGEB, Berlin, 2014.
- [3] A. Energiebilanzen, „Energiebilanz für Deutschland 1990 bis 2012,“ AGEB, Berlin, 2014.
- [4] A. Energiebilanzen, „Satellitenbilanz „Erneuerbare Energieträger“ 2000 bis 2012,“ AGEB, Berlin, 2014.
- [5] B. f. W. u. Energie, „Erneuerbare Energien in Zahlen, Nationale und internationale Entwicklung im Jahr 2013,“ BMWi, Paderborn, 2014.
- [6] H. Hertz, „Über den Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung,“ *Annalen der Physik*, pp. 983-1000, 1887.
- [7] T. Saga, „Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production,“ *NPG Asia Mater*, pp. 96-102, 2010.
- [8] Solarbuzz, „PV Equipment Quarterly report,“ 2014.
- [9] L. Arnberg, M. Di Sabatino und E. Øvrelid, „State-of-the-art growth of Silicon for PV applications,“ *J. Cryst. Growth*, pp. 56-60, 2012.
- [10] W. Kurz und D. J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, fourth edition, Aedermannsdorf, Switzerland: Trans Tech Publications, 1984.
- [11] R. J. Kirkpatrick, „Crystal Growth from the Melt: A Review,“ *American Mineralogist*, pp. 798-814, 1975.
- [12] A. Ciftja und G. Stokkan, „Growth of High Performance Multicrystalline Silicon; A Literature Review,“ Report, SINTEF Norway, 2014.
- [13] H. G. Wagemann und H. Eschrich, *Photovoltaik-Solarstrahlung und Halbleitereigenschaften, Solarzellenkonzepte und Aufgaben*, Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2010.
- [14] G. Tammann, *Lehrbuch der Metallographie*, Leipzig, Hamburg: Verlag von

Leopold Voss, 1914.

- [15] P. W. Bridgman, „Certain physical properties of single crystals of tungsten, antimony, bismuth, tellurium, cadmium, zinc, and tin,“ *Proc. of the American Academy of Arts and Sciences*, p. 305–383, 1925.
- [16] P. W. Bridgman, „The compressibility of thirty metals as a function of pressure and temperature,“ *Proc. of the American Academy of Arts and Sciences*, pp. 165-242, 1923.
- [17] D. Viechnicki und F. Schmid, „Crystal growth using the heat exchanger method (HEM),“ *Journal of Crystal Growth*, pp. 162-164, 1974.
- [18] D. Camel, B. Marie, D. Ponthenier und S. F., „Thermal control of Si ingot crystallization by modulated conductive heat extraction,“ in *Proc. of 3rd International Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells*, Trondheim, 2009.
- [19] F. Schmid, „Crystal Growing“. Patent US 3898051, 1975.
- [20] T. F. Li, H. C. Huang, H. W. Tsai und C. W. Lan, „An enhanced cooling design in directional solidification for high quality multi-crystalline solar silicon,“ *Journal of Crystal Growth*, pp. 202-208, 2012.
- [21] T. Y. Wang, S. L. Hsu, C. C. Fei, K. M. Yei, W. C. Hsu und C. W. Lan, „Grain control using spot cooling in multi-crystalline silicon crystal growth,“ *Journal of Crystal Growth*, pp. 263-267, 2009.
- [22] H. G. Maguire und P. D. Augustus, „The Detection of Silicon-Oxynitride layers on the surfaces of Silicon-Nitride films by Auger Electron Emission,“ *J. Electrochem. Soc.*, p. 791, 1972.
- [23] D. Oriwol, „Die Versetzungsstruktur von multikristallinem Silicium aus der industriellen VGF-Blockkristallisation,“ Dissertation, Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg, 2014.
- [24] D. Oriwol, M. Hollatz und M. Reinecke, „Control of dislocation cluster formation and development in silicon block casting,“ *Energie Procedia*, pp. 66-69, 2012.
- [25] N. Takahashi, N. Usami, K. Kutsukake, G. Stokkan, K. Morishita und K. Nakajima, „Generation mechanism of dislocations during directional solidification of multicrystalline silicon using artificially designed seed,“ *Journal*

- of *Crystal Growth*, pp. 897-901, 2010.
- [26] B. Gao und K. Kakimoto, „Numerical investigation of the influence of cooling flux on the generation of dislocations in cylindrical mono-like silicon growth,“ *Journal of Crystal Growth*, pp. 13-20, 2013.
 - [27] B. Gao, S. Nakano, H. Harada, Y. Miyamura und K. Kakimoto, „Effect of Cooling Rate on the Activation of Slip Systems in Seed Cast-Grown Monocrystalline Silicon in the [001] and [111] Directions,“ *Crystal growth & design*, pp. 2661-2669, 2013.
 - [28] J. Haunschild, M. Glatthaar, M. Demant, J. Nievendick, M. Motzko, S. Rein und E. R. Weber, „Quality control of as-cut multicrystalline silicon wafers using photoluminescence imaging for solar cell production,“ *Solar Energy Materials and Solar Cells*, p. 2007–2012, 2010.
 - [29] B. Gao, S. Nakano, H. Harada, Y. Miyamura, T. Sekiguchi und K. Kakimoto, „Dislocation Analysis of a New Method for Growing Large-Size Crystals of Monocrystalline Silicon Using a Seed Casting Technique,“ *Crystal growth & design*, pp. 6144-61-50, 2012.
 - [30] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta und E. D. Dunlop, „Solar cell efficiency tables,“ *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, pp. 565-572, 2011.
 - [31] K. Fujiwara, K. Maeda, N. Usami, G. Sazaki, Y. Nose, A. Nomura, T. Shishido und K. Nakajima, „In situ observation of Si faceted dendrite growth from low-degree-of-undercooling melts,“ *Acta Materialia*, pp. 2663-2668, 2008.
 - [32] I. Brynjulfssen und L. Arnberg, „Nucleation of silicon on Si₃N₄ coated SiO₂,“ *Journal of Crystal Growth*, pp. 64-67, 2011.
 - [33] K. Fujiwara, W. Pan, K. Sawada, M. Tokairin, N. Usami, Y. Nose, A. Nomura, T. Shishido und K. Nakajima, „Directional growth method to obtain high quality polycrystalline silicon from its melt,“ *Journal of Crystal Growth*, pp. 282-285, 2006.
 - [34] K. Fujiwara, W. Pan, N. Usami, K. Sawada, M. Tokairin, Y. Nose, A. Nomura, T. Shishido und K. Nakajima, „Growth of structure-controlled polycrystalline silicon ingots for solar cells by casting,“ *Acta Materialia*, pp. 3191-3197, 2006.

- [35] K. M. Yeh, C. K. Hseih, W. Hsu und C. Lan, „High-quality multi-crystalline silicon growth for solar cells by grain-controlled directional solidification,“ *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, p. 265–271, 2010.
- [36] K. Nakajima, K. Kutsukake, K. Fujiwara, K. Morishita und S. Ono, „Arrangement of dendrite crystals grown along the bottom of Si ingots using the dendritic casting method by controlling thermal conductivity under crucibles,“ *Journal of Crystal Growth*, pp. 13-18, 2011.
- [37] G. Stokkan, „Relationship between dislocation density and nucleation of multicrystalline silicon,“ *Acta Materialia*, p. 3223–3229, 2010.
- [38] C. W. Lan, W. C. Lan, T. F. Lee, A. Yu, Y. M. Yang, W. C. Hsu, B. Hsu und A. Yang, „Grain control in directional solidification of photovoltaic silicon,“ *Journal of Crystal Growth*, pp. 68-75, 2012.
- [39] Y. M. Yang, A. Yu, B. Hsu, W. C. Hsu, A. Yang und C. W. Lan, „Development of high-performance multicrystalline silicon for photovoltaic industry,“ *Prog. Photovolt: Res. Appl*, pp. 340-351, 2013.
- [40] R. Prakash, T. Sekiguchi, K. Jiptner, Y. Miyamura, J. Chen, H. Harada und K. Kakimoto, „Grain growth of cast-multicrystalline silicon grown from small randomly oriented seed crystal,“ *Journal of Crystal Growth*, Nr. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.01.067>, 2014.
- [41] Y. T. Wong, C. Hsu und C. W. Lan, „Development of grain structures of multi-crystalline silicon from randomly orientated seeds in directional solidification,“ *Journal of Crystal Growth*, pp. 10-15, 2014.
- [42] G. Stokkan, Y. Hub, Ø. Mjøs und M. Juel, „Study of evolution of dislocation clusters in high performance multicrystalline silicon,“ *Solar Energy Materials and Solar Cells*, p. 679–685, 2014.
- [43] D. Zhu, L. Ming, M. Huang, Z. Zhang und X. Huang, „Seed-assisted growth of high-quality multi-crystalline silicon in directional solidification,“ *Journal of Crystal Growth*, pp. 52-56, 2014.
- [44] A. Krause, M. Dietrich, C. Schubert, B. Wahl und J. Walter, „Verfahren zur Herstellung von Silizium-Ingots“. Deutschland Patent DE 10 2011 087 759 A1, 2011.

- [45] W. H. Yu, C. J. Yang, Y. M. Yang, K. Y. Pai, W. C. Lan, C. L. Su, Y. T. Chiang, S. L. Hsu, W. C. Hsu und C. W. Lan, „Crystalline silicon ingot including nucleation promotion layer and method of fabricating the sme“. Taiwan Patent US 2013/0136918 A1, 2013.
- [46] W. H. Yu, C. J. Yang, Y. M. Yang, K. Y. Pai, W. C. Lan, Y. T. Chiang, S. L. Hsu, W. C. Hsu und C. W. Lan, „Verfahren zur Herstellung eines kristallinen Siliciumblocks“. Taiwan Patent DE 10 2012 023 120 A1, 2013.
- [47] C. Reimann, M. Trempa, T. Lehmann, K. Rosshirt, J. Stenzenberger, J. Friedrich, K. Hesse und E. Dornberger, „Influence of different seed materials on multi-crystalline silicon ingot properties,“ *Journal of Crystal Growth*, pp. 88-95, 2016.
- [48] B. Freudenberg, G. Radel, M. Trempa, K. Dadzis, M. Dietrich, D. Nauert, S. Proske, C. Reimann und J. Friedrich, „Device and method for the production of silicon blocks“. Deutschland Patent US 2011/0239933 A1, 2011.
- [49] T. Li, K. Yeh, W. Hsu und C. Lan, „High-quality multi-crystalline silicon (mc-Si) grown by directional solidification using notched crucibles,“ *Journal of Crystal Growth*, pp. 219-223, 2011.
- [50] A. Krause, B. Freudenberg, G. Fischer, J. Stenzenberger, M. Hollatz und A. Müller, „Verfahren zur Herstellung eines Silizium-Ingots“. Deutschland Patent DE 10 2011 002 599 A1, 2011.
- [51] A. Krause, B. Freudenberg, G. Fischer, J. Stenzenberger, M. Hollatz und A. Müller, „Method for producing a silicon ingot“. United States Patent US 2012/0175622 A1, 2012.
- [52] T. Duffar, „Comprehensive review on grain and twin structures in bulk photovoltaic silicon,“ in *Recent Research Developments in Crystal Growth*, 2010, pp. 61-113.
- [53] G. Du, N. Chen und P. Rossetto, „On-wafer investigation of SiC and Si₃N₄ inclusions in multicrystalline Si grown by directional solidification,“ *Solar Energy Materials and Solar Cells*, pp. 1059-1066, 2008.
- [54] O. Breitenstein, J. P. Rakotoniaina, M. H. Rifai und M. Werner, „Shunt types in crystalline silicon solar cells,“ *Progress in Photovoltaics*, pp. 529-538, 2004.

- [55] M. Apel, M. Dietrich, B. Freudenberg, M. Hentsche, M. Hollatz und D. Nauert, „METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING SILICON BLOCKS“. Singapur Patent SG000000172588A1, 2010.
- [56] B. Freudenberg, M. Dietrich, M. Hollatz, M. Hentsche, D. Nauert und M. Apel, „Tiegel und Verfahren zur Herstellung von Silizium-Blöcken“. Deutschland Patent DE 10 2010 000 687 B4, 2010.
- [57] Y. T. Chiang, H. S. Chou, M. K. Hsiao, S. L. Hsu, W. C. Hsu, C. W. Lan, I. C. Li, Y. M. Yang und W. H. Yu, „SEED USED FOR CRYSTALLINE SILICON INGOT CASTING“. United States Patent US020140186631A1, 2013.
- [58] Y. T. Wong, C. T. Hsieh, A. Lan, C. Hsu und C. W. Lan, „The effect of silica nucleation layers on grain control of multi-crystalline silicon in directional solidification,“ *Journal of Crystal Growth*, pp. 59-64, 2014.
- [59] K. Solar, EUPVSEC , Amsterdam, Niederlande, 2014.
- [60] V. I. Kalikmanov, Nucleation Theory, Dordrecht Heidelberg New York London: Springer Science+Business Media, 2013.
- [61] M. Volmer und A. Weber, „Keimbildung in übersättigten Gebilden,“ *Z. Physik. Chem.*, pp. 277-301, 1926.
- [62] R. Becker und W. Döring, „Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen,“ *Analalen der Physik*, 1935.
- [63] D. Turnbull und J. Fisher, „Rate of Nucleation in Condensed Systems,“ *J. Chem. Phys.*, pp. 71-73, 1949.
- [64] S. Girshick und C. Chiu, „A new expression for the rate of homogenous nucleation from an ideal supersaturated vapour,“ *J. Chem. Phys.*, pp. 1273-1277, 1990.
- [65] H. Reiss, W. Kegel und J. Katz, „Role of the model dependent translational volume scale in the classical theory of nucleation,“ *J. Phys. Chem.*, pp. 8548-8555, 1998.
- [66] W. Oxtoby und R. Evans, „Nonclassical nucleation theory for the gas-liquid transition.,“ *J. Chem. Phys.*, pp. 7521-7530, 1988.
- [67] X. Zeng und D. Oxtoby, „Gas-liquid nucleation in Lennard-Jones fluids,“ *J.*

- Chem. Phys*, pp. 4472-4478, 1991.
- [68] G. Schenter, S. Kathmann und B. Garrett, „Dynamical nucleation theory: a new molecular approach to vapor-liquid nucleation,“ *Phys. Rev. Lett.*, pp. 3484-3487, 1999.
 - [69] G. Schenter, S. Kathmann und B. Garrett, „Variational transition state theory of vapor phase nucleation,“ *J. Chem. Phys*, pp. 7951-7959, 1999.
 - [70] V. Kalikmanov, „Mean-field kinetic nucleation theory,“ *J. Chem. Phys*, pp. 124505(1-10), 2006.
 - [71] K. F. Kelton, *Crystal nucleation in liquids and glasses*, Solid State Physics, New York: Academic Press, 1991.
 - [72] R. Becker, „On the formation of nuclei during precipitation,“ *Proceedings of the Physical Society*, 1940.
 - [73] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Boca Raton: CRC Press, 1996.
 - [74] D. Turnbull, „Under what conditions can a glass be formed?,“ *Contemporary Physics*, pp. 473-488, 1969.
 - [75] M. Volmer, „Über Keimbildung und Keimwirkung als Spezialfälle der heterogenen Katalyse,“ *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, p. 555–561, 1929.
 - [76] T. Young, „An essay on the cohesion of fluids,“ *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, pp. 65-87, 1805.
 - [77] R. Wenzel, „Resistance of solid surfaces to wetting by water,“ *Industrial and Engineering Chemistry*, pp. 988-994, 1936.
 - [78] A. B. D. Cassie, „Contact angle,“ *Wool Industries Research Association*, pp. 11-16, 1948.
 - [79] A. B. D. Cassie und S. Baxter, „Wettability of porous surfaces,“ *Wool Industries Research Association*, pp. 546-551, 1944.
 - [80] B. Wang, Y. Zhang, L. Shi, J. Li und Z. Guo, „Advances in the theory of superhydrophobic surfaces (Review),“ *Journal of Materials Chemistry*, pp. 20112-20127, 2012.

- [81] N. Fletcher, „Size Effect in Heterogeneous Nucleation,“ *The Journal of Chemical Physics*, pp. 572-576, 1958.
- [82] V. Loukonen und H. Vehkamäki, „The effect of contact angle and condensation seed particle radius on the onset of heterogeneous nucleation“.
- [83] J. C. Fisher, J. H. Hollomon und D. Turnbull, „Nucleation,“ *Journal of Applied Physics*, pp. 775-784, 1948.
- [84] M. Avrami, „Kinetics of phase change. III: Granulation, Phase Change and Microstructure,“ *Journal of Chemical Physics*, p. 177–184, 1941.
- [85] A. N. Kolmogorov, „Statistical theory of crystallization of metals,“ *Bull. Acad. Sci USSR, Phys. Ser.*, pp. 355-359, 1937.
- [86] W. A. Johnson und P. A. Mehl, „Reaction Kinetics in processes of nucleation and growth,“ *Transactions of American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, p. 416–458, 1939.
- [87] F. Gotthardt, „Struktur und Umwandlungen von Eisphasen in Gegenwart der Gase Helium, Neon und Argon,“ Dissertation, Georg- August- Universität zu Göttingen, 2001.
- [88] P. R. Sahm, I. Egry und T. Volkmann, Schmelze, Erstarrung, Grenzflächen, Braunschweig, Wiesbaden: Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 1999.
- [89] K. Fujiwara, R. Gotoh, X. B. Yang, H. Koizumi, J. Nozawa und S. Uda, „Morphological transformation of a crystal-melt interface during unidirectional growth of silicon,“ *Acta Materialia*, p. 4700–4708, 2011.
- [90] M. Tokairin, K. Fujiwara, K. Kutsukake, N. Usami und K. Nakajima, „Formation mechanism of a faceted interface: In situ observation of the Si(100) crystal-melt interface during crystal growth,“ *Phys. Rev. B*, pp. 174108 1-4, 2009.
- [91] K. Fujiwara, „Crystal growth behaviors of silicon during melt growth processes,“ *International Journal of Photoenergy*, pp. 1-16, 2012.
- [92] K. Nagashio und K. Kuribayashi, „Growth mechanism of twin-related and twin-free facet Si dendrites,“ *Acta Materialia*, pp. 3021-3029, 2005.
- [93] K. Fujiwara, K. Maeda, N. Usami und K. Nakajima, „Growth Mechanism of Si-Faceted Dendrites,“ *Phys. Rev. Lett.*, p. 055503, 2008a.

- [94] K. Fujiwara, H. Fukuda, N. Usami, K. Nakajima und S. Uda, „Growth mechanism of the Si (110) faceted dendrite,“ *Phys. Rev. B*, p. 224106, 2010a.
- [95] C. Reimann, „Einbau von O, N und C bei der gerichteten Erstarrung von multikristallinem Silicium für die Photovoltaik,“ Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2010.
- [96] C. Reimann, J. Friedrich und M. Dietrich, „Device and method for preparing crystalline bodies by directional solidification“. Patent WO 2009100694 A1, 2009.
- [97] C. Frank-Rotsch und P. Rudolph, „Vertical gradient freeze of 4 inch Ge crystals in a heater-magnet module,“ *Journal of crystal growth*, p. 2294–2299, 2009.
- [98] N. Dropka, C. Frank-Rotsch und P. Rudolph, „Numerical study on stirring of large silicon melts by Carousel magnetic fields,“ *Journal of crystal growth*, pp. 1-8, 2012.
- [99] P. Rudolph, „Traveling magnetic fields applied to bulk crystal growth from the melt. The step from basic research to industrial scale,“ *Journal of crystal growth*, pp. 1298-1306, 2008.
- [100] M. Zschorsch, K. Dadzis, U. Wunderwald, T. Jung und J. Friedrich, „BRIDGMAN TYPE SOLIDIFICATION OF MULTI-CRYSTALLINE SILICON INFLUENCED BY A TRAVELLING MAGNETIC FIELD,“ in *3rd International Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells*, SINTEF/NTNU, Trondheim Norway, 2009.
- [101] C. Geuzaine, „High Order Hybrid Finite Element Schemes for Maxwell's Equations Taking Thin Structures and Global Quantities into Account,“ Dissertation, Universite de Liege, Liege, 2001.
- [102] B. Radjenović, M. Radmilović-Radjenić und P. Beličev, „Three-Dimensional Simulations with Fields and Particles in Software and Inflector Designs,“ *Journal of Software Engineering and Applications*, pp. 390-395, 2013.
- [103] K. H. Sueker, *Power electronics design: a practitioner's guide*, Oxford: Elsevier's Science & Technology, 2005.
- [104] N. Abrosimov, A. Lüdge, H. Riemann und W. Schröder, „Lateral photovoltage scanning (LPS) method for the visualization of the solid-liquid interface of Si1-

- xGex single crystals," *J. Cryst. Growth*, pp. 237-239, 2002.
- [105] A. Lüdge und H. Riemann, „Doping inhomogeneities in Silicon crystals detected by the Lateral Photovoltage Scanning (LPS) Method," *Inst. Phys. Conf. Ser.*, pp. 145-148, 1997.
- [106] T. Hahn, „Numerische Modellierung und quantitative Analyse der Mikrowellendetektierten Photoleitfähigkeit (MDP)," Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2008.
- [107] S. Riepe, „Verteilung lebensdauerlimitierender Defekte in kristallinem Silizium," Dissertation, Universität Konstanz, 2008.
- [108] S. Martinuzzi, M. Gauthier, D. Barakel, I. P´erichaud, N. Le Quang, O. Palais und G. Goaer, „Minority carrier bulk lifetimes through a large multicrystalline silicon ingot and related solar cell properties," *J. Appl. Phys*, pp. 83-88, 2007.
- [109] R. Kvande, L. Geerligs, G. Coletti, L. Arnberg, M. Di Sabatino, E. Øvrelid und C. Swanson, „Distribution of iron in multicrystalline silicon ingots," *Journal of Applied Physics*, 2008.
- [110] H. Günzler und H. M. Heise, IR-Spektroskopie, Eine Einführung, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996.
- [111] Z. Xi, J. Tang, H. Deng, D. Yang und D. Que, „A model for distribution of oxygen in multicrystalline silicon ingot grown by directional solidification," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, pp. 1688-1691, 2007.
- [112] L. Raabe, O. Pätzold, I. Kupka, J. Ehrig, S. Würzner und M. Stelter, „The effect of graphite components and crucible coating on the behaviour of carbon and oxygen in multicrystalline silicon," *Journal of Crystal Growth*, pp. 234-238, 2011.
- [113] A. Hein, „Einflüsse von Verunreinigungen im Silicium und in der Ätzlösung auf das anisotrope Ätzen von Silicium in wäßrigen KOH-Ätzlösungen," Dissertation, Berlin, 2000.
- [114] D. Widmann, H. Mader und H. Friedrich, Technologie hochintegrierter Schaltungen, Berlin: Springer-Verlag, 1988.
- [115] B. Bathey und M. Cretella, „Review Solar-grade silicon," *Journal of Materials Science*, pp. 3077-3096, 1982.

- [116] T. Lehmann, M. Trempa, E. Meissner, M. Zschorsch, C. Reimann und J. Friedrich, „Laue scanner: A new method for determination of grain orientations and grain boundary types of multicrystalline silicon on a full wafer scale,“ *Acta Materialia*, pp. 1-8, 2014.
- [117] M. v. Laue, Röntgenstrahl-Interferenzen, Frankfurt am Main: Akadem. Verl.-Ges., 1960.
- [118] H. Grimmer, W. Bollmann und H. W. Warrington, „Coincidence-site lattices and complete pattern-shift lattices in cubic crystals,“ *Acta Crystallographica*, pp. 197-207, 1974.
- [119] F. Secco d’Aragona, „Dislocation Etch for (100) Planes in Silicon,“ *Journal of The Electrochemical Society*, pp. 948-951, 1972.
- [120] R. Rehwald, „Einfluss der Kornstruktur von mc-Silizium auf die elektrischen Eigenschaften,“ Masterarbeit, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2014.
- [121] K. Fujiwara, K. Maeda, N. Usami, G. Sazaki, Y. Nose und K. Nakajima, „Formation mechanism of parallel twins related to Si-faceted dendrite growth,“ *Scripta Materialia*, pp. 81-84, 2007.
- [122] U. Hilleringmann, Mikrosystemtechnik, Wiesbaden: Teubner Verlag, 2006.
- [123] G. Schulze, Die Metallurgie des Schweißens: Eisenwerkstoffe - Nichteisenmetallische Werkstoffe, Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 2010.
- [124] Z. Yuan, W. L. Huang und K. Mukai, „Wettability and reactivity of molten silicon with various substrates,“ *Applied Physics A*, pp. 617-622, 2004.
- [125] K. Mukai und Z. Yuan, „Wettability of Ceramics with Molten Silicon at Temperatures Ranging from 1693 to 1773 K,“ *Materials Transactions, JIM*, pp. 338-345, 2000.
- [126] Y. Maeda, T. Yokoyama, I. Hide, T. Matsuyama und K. Sawaya, „Releasing Material for the Growth of Shaped Silicon Crystals,“ *J. Electrochem. Soc.*, pp. 440-443, 1986.
- [127] J.-G. Li und H. Hausner, „Wetting and Infiltration of Graphite Materials by Molten Silicon,“ *Scripta Metallurgica et Materialia*, pp. 377-382, 1995.

- [128] F. V. Wald, Crystals: Growth, Properties and Applications 5, New York: Springer, 1981.
- [129] R. Sangiorgi, M. L. Muolo, D. Chatain und N. Eustathopoulos, „Wettability and Work of Adhesion of Nonreactive Liquid Metals on Silica,“ *J. Amer. Ceram. Soc.*, pp. 742-748, 1988.
- [130] N. Eustathopoulos, R. Israel, B. Drevet und D. Camel, „Reactive infiltration by Si: Infiltration versus wetting,“ *Scripta Materialia*, pp. 966-971, 2010.
- [131] B. Drevet und N. Eustathopoulos, „Wetting of ceramics by molten silicon and silicon alloys: a review,“ *Journal of Materials Science*, pp. 8247-8260, 2012.
- [132] T. J. Whalen und A. T. Anderson, „Wetting of SiC, Si₃N₄ and Carbon by Si and Binary Si Alloys,“ *Journal of The American Ceramic Society*, pp. 396-399, 1975.
- [133] B. Drevet, E. Flahaut, O. Pajani und N. Eustathopoulos, „Wetting, infiltration and sticking in Si₃N₄ releasing coatings in the growth of photovoltaic silicon,“ in *3rd international workshop on crystalline silicon solar cells*, SINTEF/NTNU Trondheim Norway, 2009.
- [134] C. Rado, S. Kalogeropoulou und N. Eustathopoulos, „Bonding and wetting in non-reactive metal/SiC systems: weak or strong interfaces?,“ *Mater. Sci. and Eng. A.*, pp. 195-202, 2000.
- [135] E. S. Gadelmawla, M. M. Koura, T. M. Maksoud, I. M. Elewa und H. H. Soliman, „Roughness parameters,“ *Journal of Materials Processing Technology*, pp. 133-145, 2002.
- [136] P. D. Antonio, M. Lasalvia, G. Perna und V. Capozzi, „Scale-independent roughness value of cell membranes studied by means of AFM technique,“ *Biochimica et Biophysica Acta*, pp. 3141-3148, 2012.
- [137] B. Burjakow, „Analyse des Oxidationsverhaltens von Si₃N₄ und dessen Benetzbarkeit durch Silizium,“ Bachelorarbeit, Erlangen, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2012.
- [138] V. Schneider, „Nitridgebundenen Siliziumnitrid: Wiederverwendbare Tiegel für die gerichtete Erstarrung von Silizium,“ Dissertation, Erlangen, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2015.

- [139] A. Appapillai und E. Sachs, „The effect of substrate material on nucleation behavior of molten silicon for photovoltaics,“ *Journal of Crystal Growth*, p. 1297–1300, 2010.
- [140] M. Wang, H. Zheng, X. Lin und W. Huang, „Wenzel model based investigation of heterogeneous nucleation on a coarse substrate,“ *Materials Science and Engineering*, p. 012006, 2011.
- [141] Y. Zhang, M. Wang, X. Lin und W. Huang, „Effect of substrate surface microstructure on heterogeneous nucleation behavior,“ *J. Mater. Sci. Technol.*, pp. 67-72, 2012.
- [142] L. Hubenthal, „Herstellung und Charakterisierung einer Tiegelbeschichtung für die gerichtete Erstarrung von Silizium,“ Masterarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 2015.
- [143] E.-S. GmbH, „Material Data Sheet Alpha-SiC,“ ESK, Frechen-Grefrath, 2015.
- [144] M. Manga und R. Jeanloz, „Thermal conductivity of corundum and periclase and implications for the lower mantle,“ *Journal of Geophysical Research*, pp. 2999-3008, 1997.
- [145] Y. Kim und K. Morita, „Thermal Conductivity of Molten B₂O₃, B₂O₃–SiO₂, Na₂O–B₂O₃, and Na₂O–SiO₂ Systems,“ *J. Am. Ceram. Soc.*, pp. 1588-1595, 2015.
- [146] T. Fellmeth, S. Mack, J. Bartsch, D. Erath, U. Jäger, R. Preu, F. Clement und D. Biro, „20.1 % Efficient Silicon Solar Cell with Aluminum Back Surface Field,“ *IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS*, pp. 1101-1103, 2011.
- [147] E. Schmid, S. Würzner, C. Funke, T. Behm, R. Helbig, O. Pätzold, H. Berek und M. Stelter, „The correlation between spatial alignment of dislocations, grain orientation, and grain boundaries in multicrystalline silicon,“ *Cryst. Res. Technol.*, pp. 1-8, 2011.
- [148] S. Würzner, „Untersuchung der Versetzungsentstehung und -verteilung bei der Kristallisation von multikristallinen Silizium,“ Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2012.
- [149] S. Würzner, L. Helbig, C. Funke und H. J. Möller, „The relationship between microstructure and dislocation density distribution in multicrystalline silicon,“

Journal of Applied Physics, pp. 083516-(1-5), 2010.

- [150] B. Freudenberg, S. Grützner, M. Dietrich, K. Dadzis, A. Krause, B. Gründig-Wendrock, D. Nauert, M. Trempa, C. Reimann und J. Friedrich, „Vorrichtung und Verfahren zur Herstellung von Silizium-Blöcken“. Deutschland Patent DE102011082628 A1, 2013.

Veröffentlichungen

I. Kupka, T. Lehmann, M. Trempa, C. Kranert, C. Reimann, J. Friedrich: *Influence of different nucleation layers on the initial grain structure of multicrystalline silicon ingots*, Journal of Crystal Growth, DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2017.02.039

M. Trempa, **I. Kupka**, C. Kranert, T. Lehmann, C. Reimann, J. Friedrich: *Evolution of grain structure and recombination active dislocations in extraordinary tall conventional and high performance multi-crystalline silicon ingots*, Journal of Crystal Growth 459, 2017, 67-75

M. Trempa, **I. Kupka**, C. Kranert, C. Reimann, J. Friedrich: *HPM – the next generation of multi-crystalline silicon for photovoltaics*, Photovoltaics International 35, 2017, 36-41

Betreute studentische Arbeiten

Schwab, R.: *Einfluss des Wärmetransports auf die Form der Phasengrenze und das Korngefüge bei der gerichteten Blockerstarrung von multikristallinem Silicium*, Projektarbeit, 2014

Schwab, R.: *Einfluss der Phasengrenzform auf die Kornstruktur bei der gerichteten Erstarrung von mc-Silicium*, Bachelorarbeit, 2014

Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei allen herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank geht dabei an:

Prof. Dr. Hans-Joachim Möller für die hochschultechnische Betreuung, sowie die Übernahme des Erstgutachtens,

Prof. Dr. rer. nat. Johannes Heitmann für die Übernahme des Zweitgutachtens,

Dr. Jochen Friedrich für die Möglichkeit, meine Dissertation in der Abteilung Kristallzüchtung am Fraunhofer IISB in Erlangen schreiben zu dürfen, die zahlreichen fachlichen Diskussionen und das Korrekturlesen der Arbeit,

Dr. Christian Reimann für die hervorragende wissenschaftliche Betreuung, das Korrekturlesen der Arbeit, seine Geduld, die fachlichen Diskussionen und sein stetiges Interesse am Fortgang der Arbeit,

Dr. Matthias Trempa für die fachlichen Diskussionen und die gute Zusammenarbeit auf projekttechnischer Ebene,

Ludwig Stockmeier, Dr. Toni Lehmann, Dr. Christian Kranert und Christopher Schröter für die bürointernen Diskussionen, die offenen Ohren und die Motivation bei dem einen oder anderen Misserfolg,

Dr. Ulrike Wunderwald, Dr. Kaspars Dadzis, Nancy Gerth und Marco Balzer für die Planung, Simulation und Konstruktion der Kristallisationsanlage BRICON,

Dr. Jan Seebeck und Dr. Thomas Jung für die Durchführung der numerischen Berechnungen,

Kerstin Keller für die Planung der unzähligen Dienstreisen, die stets gute Laune und Aufmunterungen,

Mirco Gerlach, Marcel Fuchs und Julien Fuder für die schnelle und unkomplizierte Unterstützung bei Wartungs- und Reparaturarbeiten an der Bandsäge und der BRICON,

den HiWis Raphael Schwab, Johannes Körber, Robin Hoffmann, Michael Ehrl, Michael Bader, Lea Schmidtnr, Julia Heilemann und Victor Pieper für die Unterstützung beim Sägen, Läppen, Schleifen und Polieren der unzähligen Siliciumproben,

Gerd Uhlemann für das schnelle und unbürokratische Schweißen der Thermoelemente, ohne die ein Großteil der Ergebnisse nicht entstanden wären,

meinen Eltern, die mir das Studium in Freiberg ermöglicht haben, mich immer unterstützen, motivieren und mich zu dem Menschen geformt haben, der ich jetzt bin,

und natürlich meiner Frau Bettina, die mir die Zeit und die Kraft beim Schreiben dieser Arbeit gegeben hat, viel Verständnis aufbringt, wenn der Papa seine Tochter wieder mal nicht ins Bett bringen kann und doch stets mit einem Lächeln auf ihn wartet, wenn er wieder nach Hause kommt.